UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA SI INGINERIA MEDIULUI

Ing. MONICA-ELENA LUNGU

TEZA DE DOCTORAT

SINTEZE DE NOI COLORANȚI REACTIVI CU RANDAMENT TINCTORIAL MĂRIT

Conducator stiintific
Prof. dr. ing. ALFA XENIA LUPEA

TIMISOARA
2004

CUPRINS

INTRODUCERE. OBIECTIVELE TEZEI

Studiul obținerii și caracterizării unor coloranți reactivi monoclortriazinici, vinilsulfonici și heterofuncționali monoclortriazino-vinilsulfonici prezintă interes în principal datorită posibilității realizării unor comparații între aceste trei clase atât din punctul de vedere al reactivității cât și al proprietăților tinctoriale.

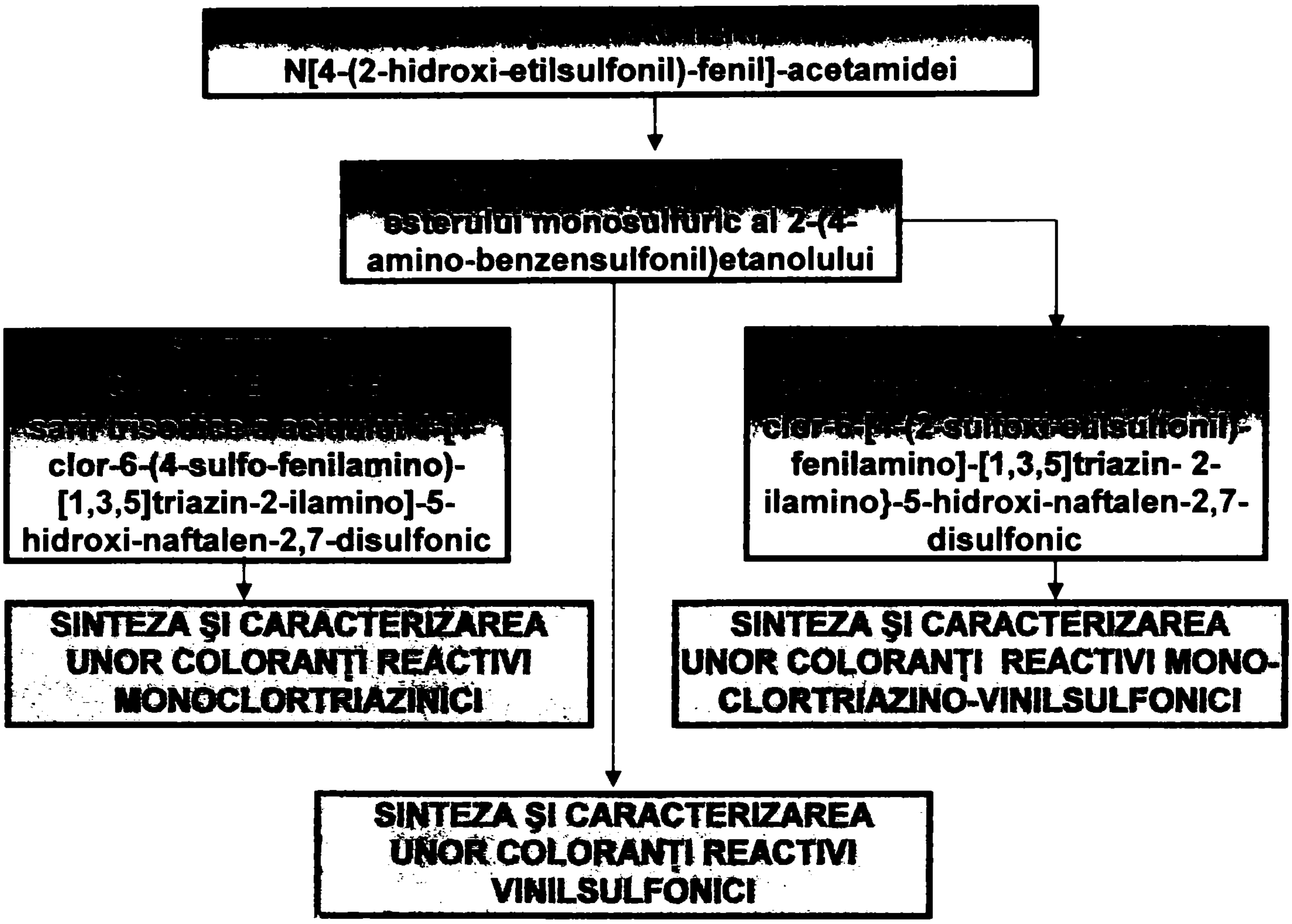
Din datele de literatură se constată că preocupările unor colective de cercetători cu privire la studiul unor astfel de compuși au avut în vedere câteva probleme fundamentale care se asociază acestor coloranți și anume:

- reacția de hidroliză a grupei reactive, reacție competitivă cu cea de fixare pe suportul textil; colorantul hidrolizat nu mai poate reacționa cu fibra și deci este necesară găsirea unor compuși la care raportul dintre gradul de fixare și cel de hidroliză să fie foarte mare;
- substantivitatea coloranților trebuie să fie în concordanță cu condițiile de aplicare și să nu fie prea mare pentru a asigura o pătrundere uniformă a acestuia în fibră și o îndepărtare ușoară a colorantului nefixat reactiv de pe fibră;
- obținerea unor structuri care să asigure o cât mai mare rezistență la lumină a vopsirilor obținute;
- obținerea unor coloranți reactivi cu rezistență crescută la agenți electrofili (hipoclorit, gaze de ardere, peracizi,etc.);
- obținerea unor coloranți cu rezistență crescută la agenți nucleofili (percarbonați, perborați,etc.).

Din circa 200 grupe reactive menționate în literatură, numai in jur de 40 de grupe sunt utilizate în structura coloranților comerciali. Pornind de la reactivitatea diferită a grupelor monoclortriazinică și cea vinilsulfonică sunt interesant de studiat și structuri heterobifuncționale care în principiu îmbină avantajele furnizate de cele două tipuri de grupe reactive și anume coloranți mai puțin sensibili la temperatură, mai puțin afectați de schimbarea raportului de flotă sau de variația pH-ului.

Obiectivele avute în vedere pe parcursul desfășurării cercetărilor au fost:

- sinteza și caracterizarea unor intermediari cheie (esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului, sarea trisodică a acidului 4-[4–clor–6-(4–sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin–2-ilamino]–5–hidroxi–naftalen-2, 7-disulfonic, sarea trisodică a acidului 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil) - fenilamino] - [1,3,5]triazin –2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic) necesari obținerii coloranților reactivi avuți în vedere pentru studiu;
- sinteza și caracterizarea unor coloranți reactivi monoclortriazinici derivați ai sării trisodice a acidului 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino) - [1,3,5]triazin – 2 - ilamino] – 5 – hidroxi – naftalen - 2, 7 - disulfonic;
- sinteza și caracterizarea unor coloranți reactivi vinilsulfonici derivați ai esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului;
- sinteza și caracterizarea unor coloranți reactivi heterofuncționali monoclortriazino-vinilsulfonici.



Schema 1 *Principalele obiective ale cercetărilor în cadrul tezei de doctorat*

- realizarea unui studiu care să permită corelaţii între structura, culoarea şi proprietăţile tinctoriale în cazul compuşilor sintetizaţi;
- punerea în evidenţă în mod clar a tuturor atribuirilor structurale prin diferite tehnici şi metode de analiză, formulând concluzii pertinente cu privire la modificările structurale care pot produce efecte benefice asupra proprietăţilor de culoare şi tinctoriale în cazul compuşilor sintetizaţi;
- deschiderea posibilităţii realizarii unor studii comparative între proprietăţile materialelor colorante sintetizate,
- posibilitatea extinderii în perspectivă a studiilor cu privire la substanţele sintetizate, din punctul de vedere al activităţii biologice şi stabilirea unor corelaţii între structura chimică, activitatea biologică şi proprietăţile de aplicare;
- obţinerea şi caracterizarea precursorilor pentru sinteza şi caracterizarea în perspectivă a unor compuşi cu cromofor mixt (antrachinon-azometinic, antrachinon-azoic, etc.), precum şi deschiderea posibilităţilor studierii unor potenţiale materiale colorante obţinute prin complexare cu metale tranziţionale (coloranţi reactivi metal-complecşi).

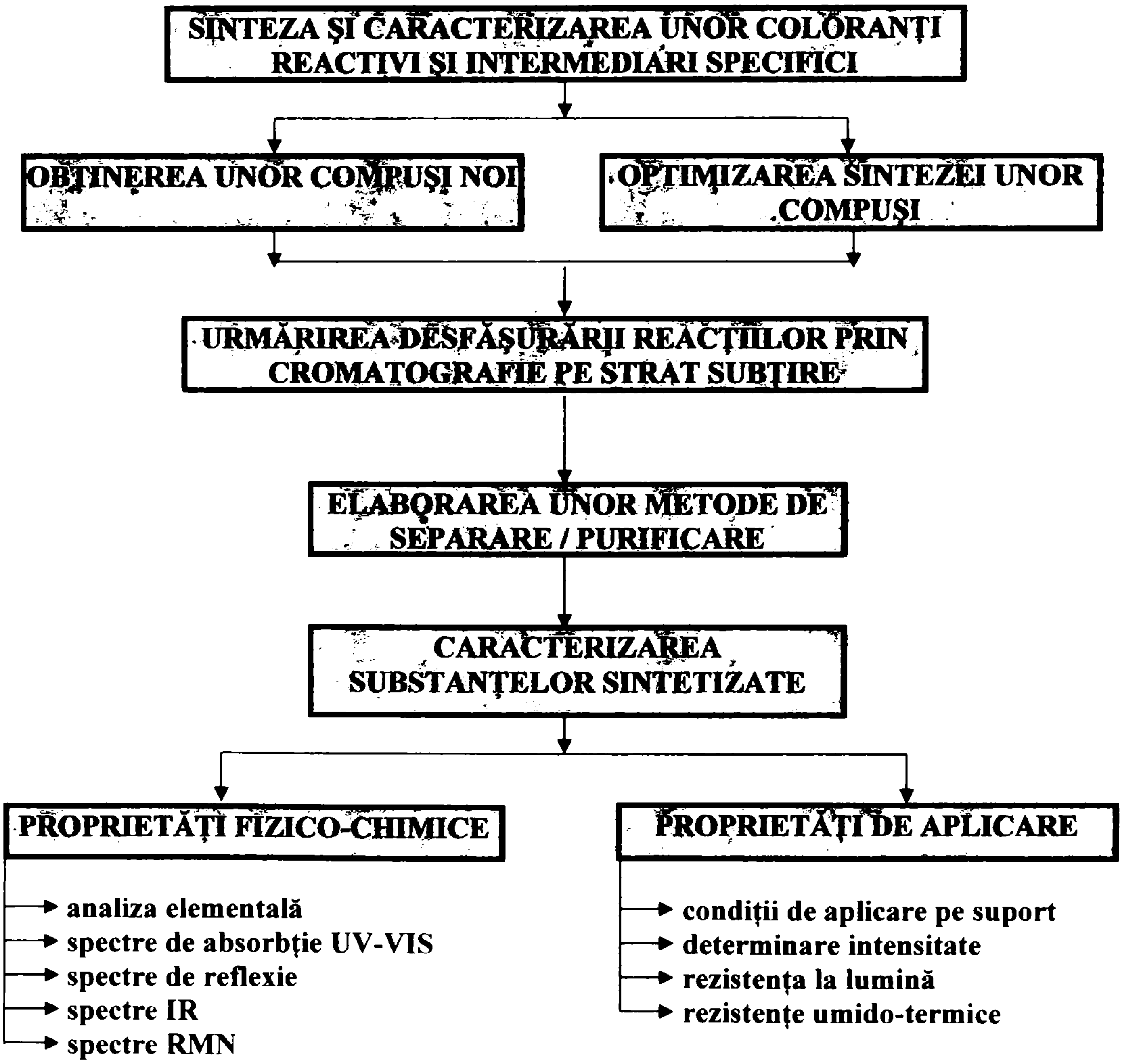
Cercetările intreprinse în cazul tezei de doctorat au avut în vedere parcurgerea următoarelor etape:

- obţinerea unor derivaţi ai esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului, cu aplicaţii în domeniul sintezei unor coloranţi reactivi vinilsulfonici şi heterobifuncţionali prin optimizarea unor sinteze sau prin efectuarea unor sinteze noi;
- obţinerea unor derivaţi ai 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazinei, cu aplicaţii în domeniul sintezei unor coloranţi reactivi monoclortriazinici şi heterobifuncţionali prin optimizarea unor sinteze sau prin efectuarea unor sinteze noi;
- stabilirea metodelor pentru controlul desfăşurării reacţiilor chimice şi purităţii produselor obţinute;
- stabilirea metodelor de purificare specifice fiecărui produs în parte;
- obţinerea unor materiale colorante derivate de la intermediarii sintetizaţi;

- caracterizarea produselor colorante sintetizate, atât din punct de vedere al proprietăţilor fizico-
- chimice cât şi al proprietăţilor tinctoriale.

Prin cercetările efectuate, nu s-a dorit nici un moment şi nici nu ar fi fost posibilă exploatarea tuturor posibilităţilor de utilizare a compuşilor intermediari sintetizaţi în domeniul obţinerii materialelor colorante, ci din contră, s-a dorit deschiderea unor noi direcţii de cercetare, în acest scop făcându-se primii paşi.

Pornind de la informaţiile existente cu privire la proprietăţile speciale manifestate de unii compuşi ai 1,3,5-triazinei dar şi de unii derivaţi ai esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în legatură cu spectrul larg al acţiunii bactericide precum şi în legătură cu utilizarea unora dintre aceştia ca precursori pentru obţinerea unor medicamente, se presupune a fi interesant de studiat efectul biologic manifestat de compuşii sintetizaţi, atât ca atare cât şi după aplicarea lor pe suporturi prin diferite metode.



Schema 2 *Principalele etape parcurse în timpul cercetărilor*

Studiul realizat prezintă importanţă prin extinderea cercetărilor asupra compuşilor sintetizaţi şi în legătură cu modificarea acestora prin funcţionalizare suplimentară sau combinarea cu grupe reactive care prin tehnici de polimerizare să fixeze comogenul pe diferite substraturi. Se poate preconiza testarea aplicării compuşilor studiaţi şi în alte domenii neconvenţionale prin derivatizarea unor substraturi biologice, marcarea unor enzime şi proteine şi studiul comportării acestora în diferite medii.

I. STADIUL ACTUAL ÎN DOMENIUL VOPSIRII FIBRELOR CELULOZICE CU COLORANŢI REACTIVI

I.1. FIBRE CELULOZICE

Din această familie fac parte acele fibre care se compun integral sau în marea lor majoritate din celuloză. Acestea sunt:

- fibre naturale mono şi pluricelulare (bumbac, in, cânepă, iută, etc);
- fibre pe bază de celuloză regenerată (hidraţi celulozici), obţinute prin procedeele „cupro" sau „vâscoză" ca filamente sau fibre scurte;
- fibre pe bază de celuloză esterificată (acetaţi de celuloză) în marea lor majoritate filamentare.

În timp ce fibrele artificiale sunt constituite aproape numai din celuloză, fibrele naturale în special cele liberiene (in, cânepă, iută) conţin mai mult sau mai puţin substanţe însoţitoare cum sunt: lignină, pectine, hemiceluloze[1].

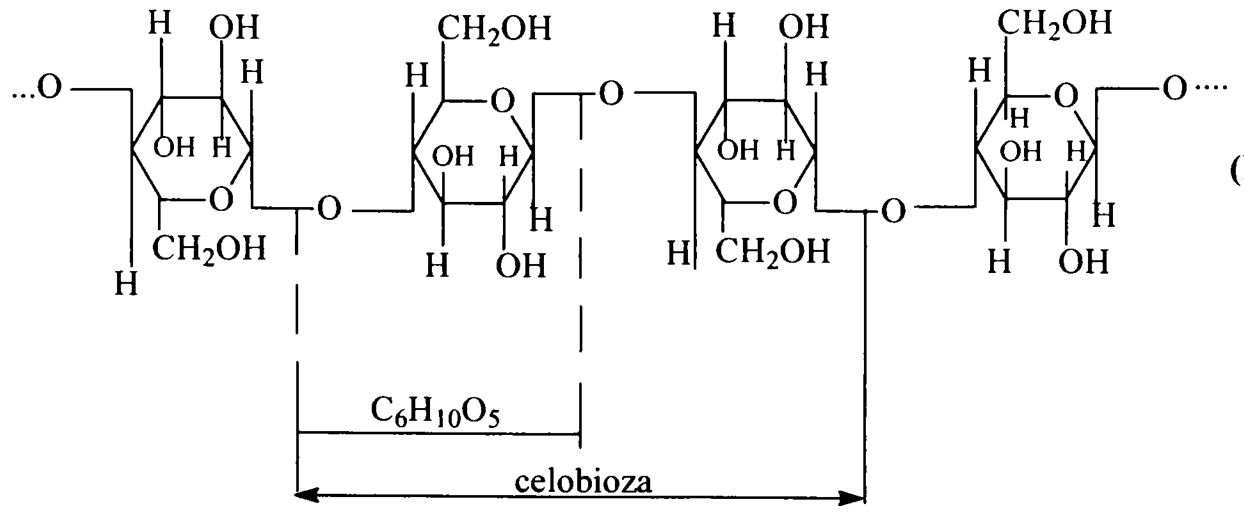
Substratul macromolecular comun,celulozic al fibrelor naturale şi artificiale determină numeroase analogii în procesele lor de finisare, cu excepţia filamentelor de vâscoză şi din acetaţi de celuloză care se vor prelucra după modelul firelor tip mătase.

Aceasta impune ca în toate fazele tehnologice de realizare a acestor materiale textile să fie bine cunoscute proprietăţile fizice şi chimice ale celulozei.

I.1.1. NOŢIUNI DESPRE FIZICA ŞI CHIMIA CELULOZEI

Celuloza fiind una din cele mai răspândite substanţe naturale, a fost cercetată în detaliu prin cele mai diverse metode de investigare. Cu toate acestea, au rămas o serie de detalii ce nu au fost clarificate. Dintre acestea amintim natura forţelor care determină legătura dintre macromoleculele de celuloză din componenţa fibrei[2].

Structura chimică a celulozei, determinată prin cele mai diverse metode, este următoarea:



(I.1)

Molecula celulozei are structura corespunzătoare formulei $C_6H_{10}O_5$. Cercetători ca Meyer, Mark, Mish au dovedit pe cale röntgenografică dispunerea spaţială a unităţilor de celobioză în macromoleculele celulozice[3-4]. Distanţa dintre 2 grupe identice este aceeaşi de-a lungul axei longitudinale, având valoarea de 10,3Å şi constituie un factor important in structura coloranţilor potriviţi pentru vopsirea celulozei[5].

In urma acestui aranjament rezultă zone cu caracter pseudocristalin şi compact alături de regiuni mai puţin ordonate sau amorfe, colorantul putând să pătrundă in timpul procesului de vopsire numai intr-o fracţiune din volumul fibrei[6].

Regiunile caracterizate printr-o ordine laterală mai avansată sunt mai stabile la acţiunile termice si mecanice. Rezistenţa mecanică a fibrei este mărită si datorită faptului că macromoleculele având lungimi diferite nu se termină in acelaşi loc[7-9].

Orientarea zonelor de mică şi mare cristalinitate poate fi investigată, iar distribuţia acestei zone poate fi determinată prin diferite tehnici de lucru[10-11].

Cercetători ca Neale si Stringfellow au estimat experimental suprafaţa interna a fibrei celulozice efectuând o serie de vopsiri[12]. Harris si Purves, la rândul lor, au calculat această suprafaţă prin metode analitice, tratând fibrele celulozice cu etoxid de taliu[13]. S-a calculat o suprafaţă internă de 4x10 cm^2/g. La aceeaşi valoare au ajuns Gilles si Hassan [14] pentru substraturi de celuloză şi chitină in ipoteza unei adsorbţii in strat molecular[15].

Estimarea suprafeţei interne a celulozei s-a mai facut cu ajutorul izotermelor de adsorbţie a apei de către celuloză, respectiv prin măsurători calorimetrice ale diferitelor călduri de adsorbţie a apei pe fibra celulozică[16-18].S-au obţinut pentru suprafaţa internă a fibrelor celulozice valori cuprinse intre 110-226cm^2/g[19-22].

Agenţii oxidanţi puternici transformă grupele CH_2OH in grupe COOH modificând astfel capacitatea de interacţie a fibrelor celulozice cu coloranţii şi micşorându-le mult rezistenţa mecanică[23].

Pentru stabilirea gradului mediu de polimerizare a celulozei există diverse tehnici de lucru:osmometrie, ultracentrifugare, crioscopie, difuziunea luminii, vâscozimetrie etc., ultima fiind cea mai răspândită. Pentru aplicarea acestei metode, cel mai folosit solvent este cuproetilendiamina (cueu) care conferă soluţiei de celuloză stabilitate faţă de oxigenul din atmosferă. Gradul mediu de polimerizare a fibrelor naturale şi regenerate este prezentat în tabelul I.1.[24]:

Tabelul I.1. Grad mediu de polimerizare a fibrelor celulozice

Denumirea fibrei	GMP
bumbac	3000 - 6500
ramie	2700 (şi mai mare)
in	2500 - 9200
celofibră şi vâscoză	200 - 600

I.1.2. PROPRIETĂŢI ŞI REACŢII ALE CELULOZEI

Comportarea faţă de apă

În contact cu apa are loc o reacţie intramicelară care determină o „umflare" datorită interacţiunilor între dipolii apei şi grupele hidroxilice [25]. Urmare a structurii cristaline, umflarea are loc anizotrop, aşa cum rezultă din tabelul I.2.

Tabelul I.2. „Umflarea" fibrelor celulozice în apă

Fibre celulozice	creşterea în %	creşterea în lungime %
bumbac	28	sub 1
In,cânepă	——	0,05 + 0,1
vâscoză	39-52-66-95	4,8-5,4
acetat	9-11-14	0,14

Relatia dintre „umflare" şi rezistenţă

Prin umflarea în apă, proprietăţile fibrei sunt sensibil influenţate. Această diferenţiere este evidentă in cazul rezistenţei la rupere a fibrelor celulozice regenerate.

Tabelul I.3. Rezistenţa la rupere în stare udă a fibrelor celulozice

Fibre celulozice	Rezistenţa la rupere în stare udă *
Bumbac	99,5 - 113,2
In	105,5
Ramie	116 - 118,5
Vâscoză	50,0 - 65,1 - 75,0
Acetat	58,0 - 70,0

* exprimată în % din rezistenţa la rupere în stare uscată

Comportarea higroscopică a fibrelor celulozice

Fibrele celulozice sunt higroscopice, motiv pentru care şi în stare uscată conţin o anumită cantitate de apă, deci prezintă o oarecare stare de gonflare ce influenţează rezistenţa la rupere, moliciunea, unghiurile de revenire. Conţinutul de umiditate al fibrelor variază în funcţie de umiditatea atmosferică. Astfel la o umiditate a aerului de 65 % la 20°C, umiditatea de echilibru a fibrelor este prezentată în tabelul I.4.

Tabelul I.4. Conţinutul de apă al fibrelor

Fibre celulozice	Umiditate %
Bumbac	7,3
Celuloză, vâscoză	13,0
Acetat	6,0
Lână	15,0
Mătase naturală	10,5

Comportarea celulozei faţă de alcalii

Comparativ cu apa, alcaliile determină o umflare mai puternică a fibrelor celulozice. Tratarea bumbacului cu soluţii concentrate de sodă caustică este foarte importantă deoarece pe acest tratament se bazează procesul de mercerizare. În acest tratament celuloza nativă trece în fază de hidrat - celuloză a cărei reţea cristalină prezintă dimensiuni diferite de cele din celuloza iniţială. Această modificare este ireversibilă.

Solubilitatea celulozei în soluţia de sodă caustică este în funcţie de concentraţia acesteia. Celuloza regenerată este, în toate cazurile, mai solubilă în alcalii decât celuloza nativă.

În figura I.1 sunt prezentate solubilitățile bumbacului și ale celulozei regenerate în funcție de concentrația soluției de hidroxid de sodiu la temperatura de 19°C.

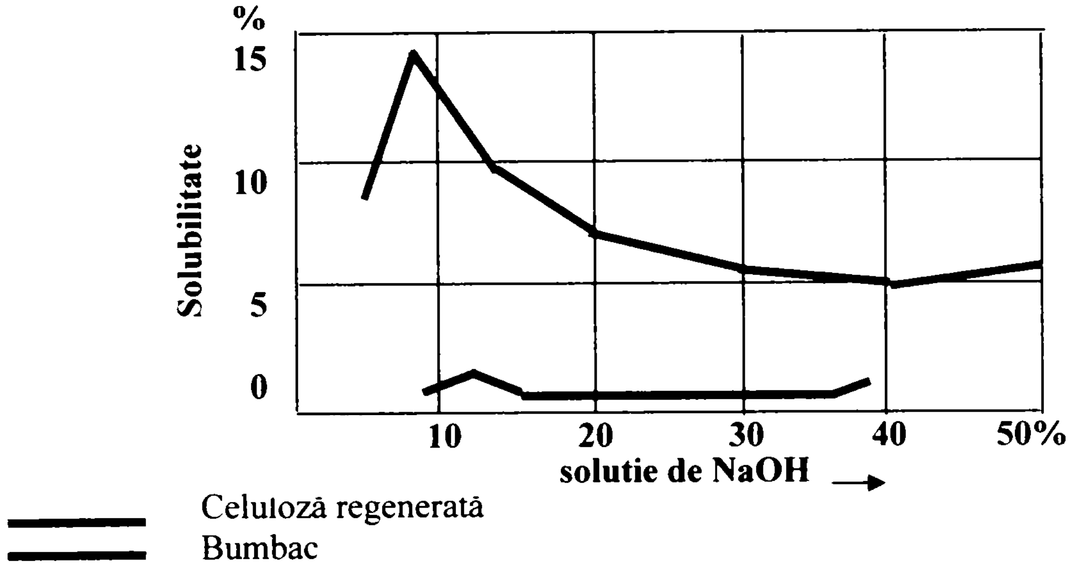


Fig.I.1. Variația solubilității bumbacului și a celulozei regenerate în funcție de concentrația soluției de NaOH la temperatura de 19°C

În figura I.2. se prezintă solubilitatea celulozei regenerate în funcție de concentrația solutiei de hidroxid de sodiu la diferite temperaturi. Ceea ce se remarcă este faptul că celuloza regenerată prezintă maximum de solubilitate în soluția de hidroxid de sodiu de 10 % și crește așa cum se poate observa din figura I.2. cu scăderea temperaturii. În mod practic, la temperatura de 5°C celofibra regenerată este solubilă în soluția de hidroxid de sodiu 10 %.

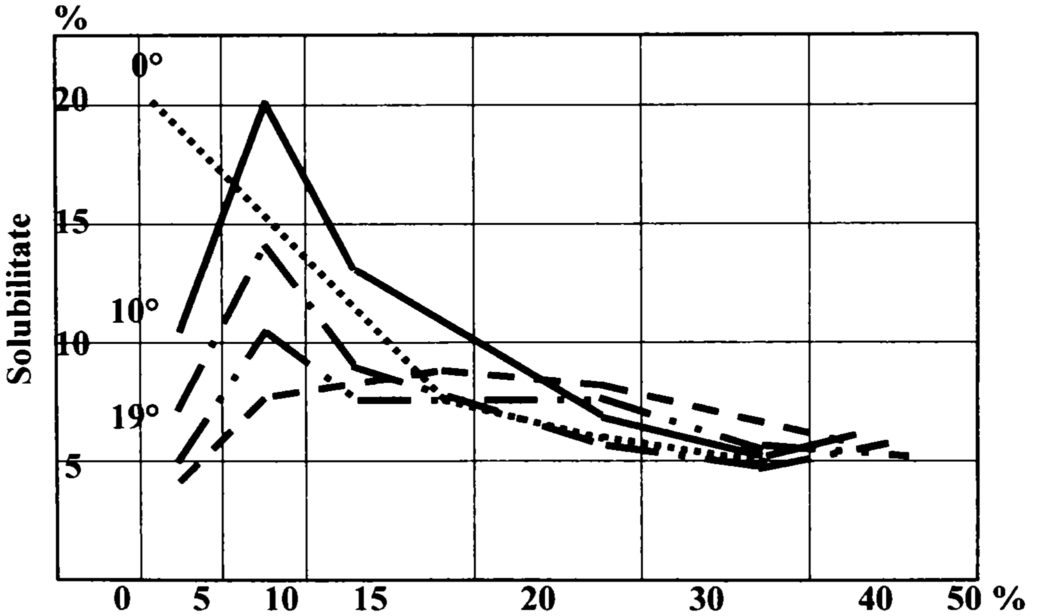


Fig.I.2. Variația solubilității celulozei regenerate în funcție de concentrația de NaOH la diferite temperaturi

Bumbacul, la toate concentrațiile și temperaturile prezintă o solubilitate foarte mică. Acest aspect este însă valabil numai pentru bumbacul care nu a fost degradat chimic. În cazul unei degradări chimice, odată cu creșterea gradului de degradare (scăderea gradului de polimerizare) crește solubilitatea celulozei în soluții alcaline.

Cunoașterea comportării fibrelor din celuloză regenerată în soluții alcaline prezintă o importanță practică deosebită, întrucât astfel de tratamente sunt foarte frecvente, ca de exemplu:

- mercerizarea țesăturilor din amestec de bumbac și celofibră
- leșierea țesăturilor din celofibră sau vâscoză pentru creșterea intensității vopsirilor

- creponarea ţesăturilor din vâscoză
- vopsirea cu coloranţi naftoli şi de cadă.

Comportarea celulozei faţă de acizi

Sub influenţa acizilor minerali, legăturile glucozidice pot fi rupte, ceea ce determină o mişcare a macromoleculelor, respectiv o scădere a gradului mediu de polimerizare (GMP) cu formarea de hidroceluloză[24].

Acizii organici în funcţie de aciditatea lor au o influenţă relativ mai mică, ordinea lor descrescătoare de agresivitate fiind: oxalic, tartric, citric, lactic.

În condiţii bine determinate, anumiţi acizi pot esterifica fibrele celulozice. Astfel se pot obţine nitraţi de celuloză care stau la baza producerii *mătăsii nitrat*, a *colodiului* precum şi a unor *explozivi*, iar *acetaţii de celuloză* se folosesc ca fibre.

În condiţii deosebite, acizii minerali pot determina o modificare a structurii cristaline a bumbacului. Astfel, acidul sulfuric soluţie de concentraţie 48-50%, acţionând în timp scurt şi la o temperatură scăzută, determină o pergamentizare a bumbacului.

Acidul azotic concentrat, acţionând un timp scurt asupra bumbacului conferă acestuia aspect de lână.

Influenţa unor săruri asupra celulozei

Sărurile unor metale alcaline şi alcalino-pământoase umflă sau parţial solubilizează fibrele celulozice.

Posibilitatea de solubilizare a celulozei, in prezenţa sărurilor scade odată cu creşterea volumului ionilor metalici:

$$\underrightarrow{NH_4^+ < Li < Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba}$$

Cu privire la natura anionului, literatura arată că puterea de solubilizare scade odată cu scăderea volumului ionic.

$$\underrightarrow{SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-, F^-}$$

Deci sărurile care au un cation mic şi un anion mare au putere de solubilizare mare, ca de exemplu sulfocianura de calciu. Cu ajutorul acestui compus se pot separa cantitativ fibrele de bumbac de fibrele de celofibră. Trebuie menţionat însă că bumbacul trebuie să fie nedegradat chimic, deoarece odată cu creşterea gradului de degradare creşte şi solubilitatea acestuia.

Influenţa substanţelor oxidante asupra celulozei

În urma proceselor de oxidare, în funcţie de modificările apărute, celuloza oxidată prezintă diverse proprietăţi. Astfel dacă conţine mai multe grupe carboxilice poate fi vopsită cu coloranţi cationici, dacă prezintă multe grupe aldehidice, celuloza oxidată prezintă proprietăţi reducătoare (indice de cupru)[25].

Însoţitori naturali ai celulozei

Fibrele celulozice naturale cum sunt bumbacul, inul, cânepa, pe lângă componenta principală celuloza, conţin hemiceluloză, pectine şi lignine, substanţe extractibile, proteine, substanţe minerale, pigmenţi.

I.2. STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE COLORANŢILOR REACTIVI

Deşi sunt cunoscuţi de peste 40 de ani, coloranţii reactivi continuă să fie obiectul cercetării în domeniul coloranţilor pentru textile. Succesul de care se bucură aceştia poate fi atribuit proprietăţilor de culoare şi tinctoriale, fiind foarte apreciaţi în special datorită strălucirii, varietăţii nuanţelor obţinute, uşurinţei în aplicare şi rezistenţelor umede ridicate ale vopsirilor obţinute atât pe fibre celulozice, cât şi pe nylon, lână şi mătase [26-30].

Un grad de fixare neadecvat al coloranţilor reactivi a fost observat ca o problemă a vopsirii şi pentru a o elimina, ideea a fost de a introduce două sau mai multe sisteme reactive în molecula de colorant. Există două tipuri de coloranţi reactivi bifuncţionali, una având două sau mai multe sisteme reactive de acelaşi fel şi altul având două sau mai multe sisteme reactive de tipuri diferite. Coloranţii reactivi, conţinând gruparea diclortriazinică sau difluoraminoclor-pirimidinică, pot fi numiţi bifuncţionali, având doi sau mai mulţi atomi de halogen marginali la fiecare sistem reactiv.In acest context, termenul de colorant bifuncţional este definit ca o moleculă de colorant, având două sau mai multe sisteme reactive independente.

Din peste 200 grupe reactive menţionate în literatură, numai circa 40 au fost utilizate în structura coloranţilor comercializaţi. În ultimul timp cercetarea în domeniul găsirii unor noi grupe reactive practic a încetat, din punct de vedere comercial impunându-se coloranţii monoclortriazinici (Procion – I.C.I.), vinilsulfonici (Remazol – Hoechst) şi cei heterobifuncţionali monoclortriazino-vinilsulfonici (Sumifix – Sumitomo) [31-32].

Coloranţii reactivi vinilsulfonici se comercializează ca derivaţi sulfoxietilsulfonici, prima etapă în aplicarea acestor coloranţi pe bumbac fiind formarea speciei vinilsulfonice în prezenţa agenţilor alcalini. Aşa cum a fost demonstrat aceşti coloranţi reacţionează cu fibrele celulozice printr-un mecanism de adiţie nucleofilă [33-34].

Vopsirea cu coloranţi reactivi vinilsulfonici se poate realiza prin procedee de epuizare, impregnare-depozitare la rece sau impregnare-aburire, rezistenţele umido-termice ale vopsirilor obţinute fiind în general foarte bune, singurele probleme în cazul acestor coloranţi fiind găsirea unor structuri care să confere vopsirilor o rezistenţă la lumină cât mai ridicată şi posibilitatea îndepărtării uşoare prin spălare a colorantului nefixat reactiv pe fibră [35]. Alegerea alternativei de vopsire are la bază atât reactivitatea grupei vinilsulfonice, cât şi substantivitatea colorantului [36-37]. Coloranţii cu afinitate mare pentru fibră se aplică prin procedee de epuizare, iar cei mai puţin substantivi prin metode continue şi prin imprimare[38].

Pentru introducerea sistemului reactiv triazinic (rest triazinil) în molecula colorantului, drept intermediar se foloseşte clorura de cianuril. În funcţie de numărul atomilor de clor rămaşi după stabilirea legăturii cu colorantul şi care pot să reacţioneze cu fibra, se deosebesc:

- coloranţi cu doi atomi de clor deplasabili - diclortriazinici (X=Y=Cl) în care unul din atomii de clor reacţionează cu fibra şi la temperatura normală;
- coloranţi cu un atom de clor deplasabil -monoclortriazinici (X=Cl, Y=NH_2, NHAr) care reacţionează cu fibra la temperaturi mai ridicate.

Coloranţii diclortriazinici (diclor - S-triazinil - aminici) cunoscuţi sub denumirea comercială de coloranţi Procion (ICI) iar în sortimentul românesc sub numele de coloranţi reactivi B, rezultă în urma reacţiei unui colorant azoic ce posedă o grupă amino primară sau secundară cu clorură de cianuril şi corespunde formulei generale:

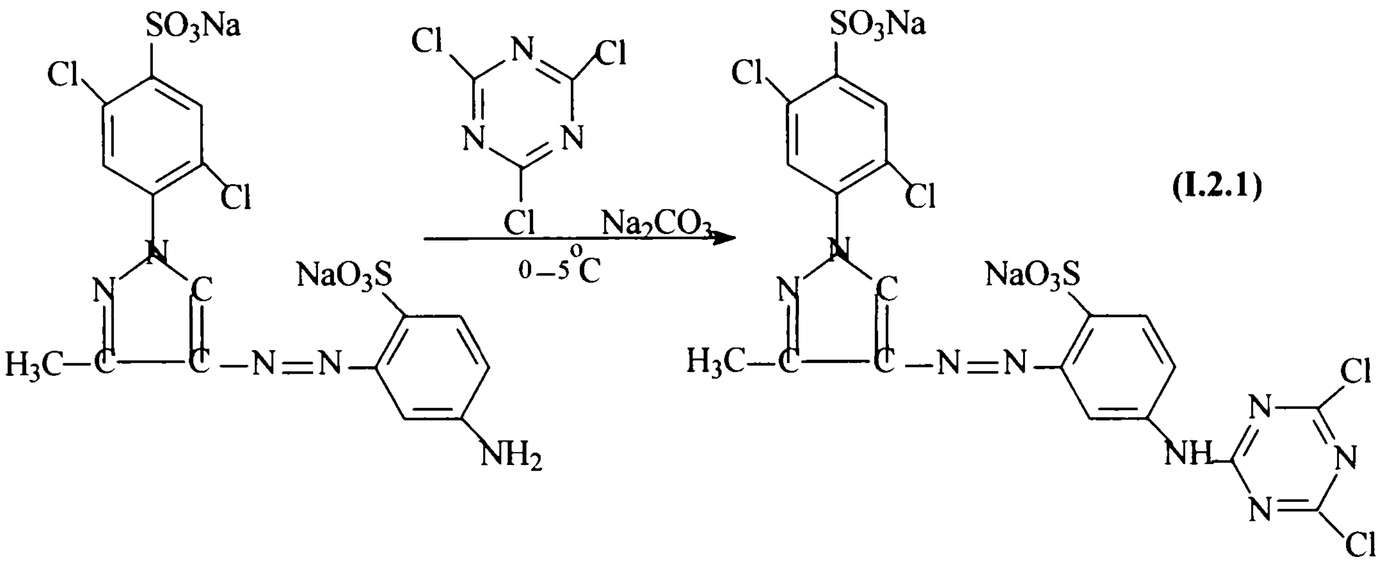
$$C_s\text{-P-X}$$

în care:

C_s=colorant solubil obişnuit
P=grupă purtătoare de atomi reactivi

X=atomul sau grupa de atomi care reacţioneaza cu grupele funcţionale caracteristice fibrelor textile

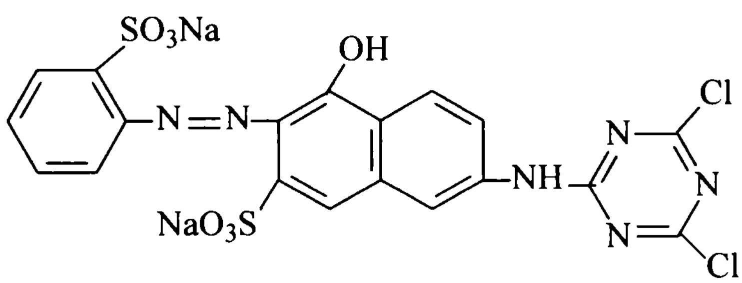
Metoda generala de obţinere este următoarea: soluţia apoasă de colorant se introduce într-o suspensie apoasă (sau acetonică-apoasă) fin dispersată de clorura de cianuril (raport molar colorant - clorură de cianuril 1/1), la temperatura de 0-5°C. Pentru corectarea pH-ului se adaugă concomitent o soluţie de Na_2CO_3 astfel încât valoarea acestuia să se menţină la 6-7. Pe această cale se obţine, de exemplu, colorantul Galben strălucitor Procion M-6G şi Galben reactiv 1.



(I.2.1)

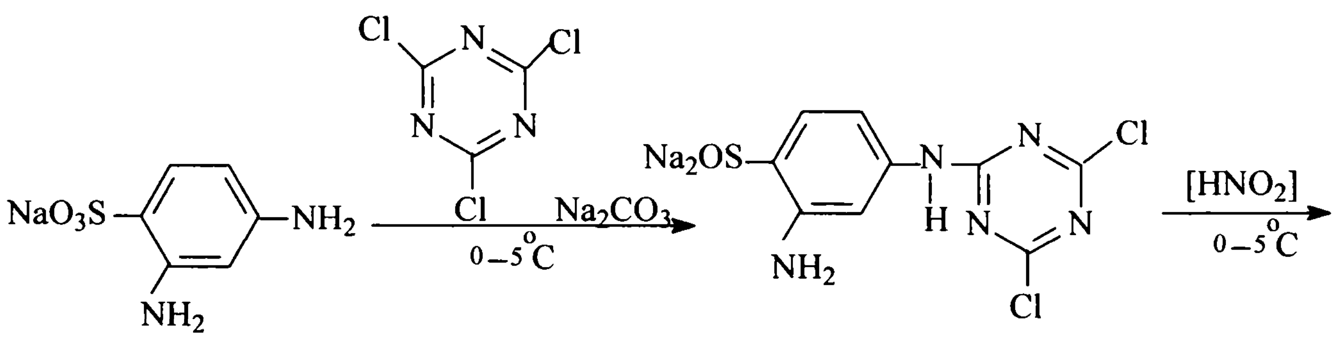
Galben reactiv 1 (C.I. 18.971)

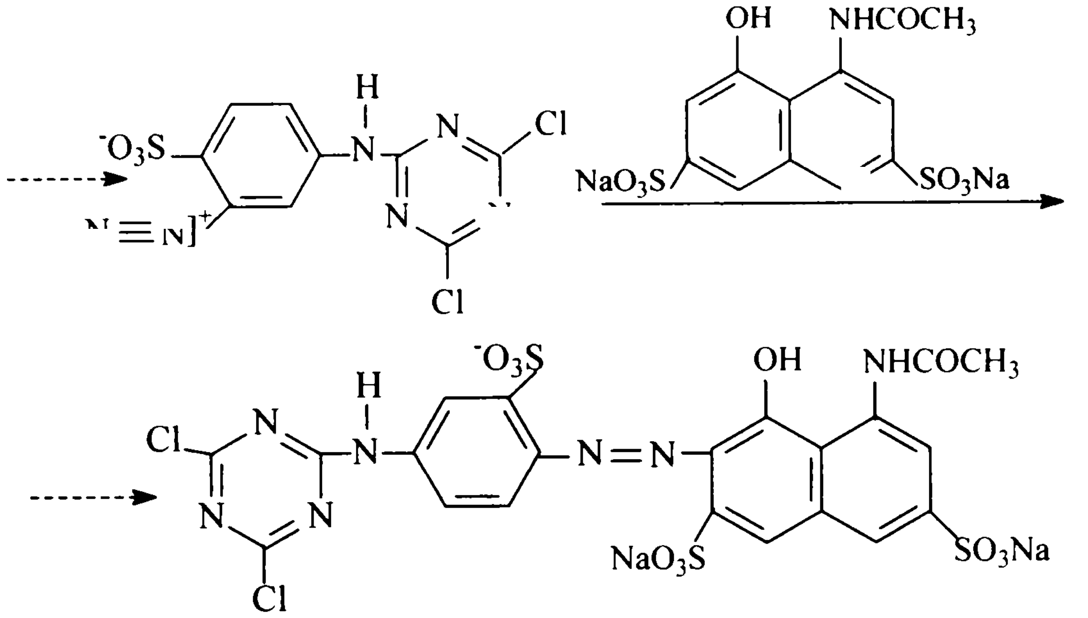
O altă metodă de obţinere a coloranţilor de acest tip constă în legarea la clorura de cianuril a unui aminoderivat aromatic, produsul rezultat având capacitatea de a cupla cu o diazocomponentă în condiţii care să evite posibilitatea de hidroliză a atomilor de clor rămaşi în nucleul triazinic, exemplu colorantul Portocaliu strălucitor Procion MGS (C.I. 17907 Oranj reactiv 1).



Acest colorant s-a obţinut prin condensarea acidului I cu clorura de cianuril, diazotarea acidului ortanilic şi cuplarea cu acidul I acilat.

A treia cale de obţinere a acestor coloranţi constă în legarea clorurii de cianuril la o diamină aromatică, la o singură grupă amino; produsul rezultat se diazotează şi se cuplează cu o componentă de cuplare în condiţii care să nu permită hidroliza atomilor de clor din nucleul triazinic.

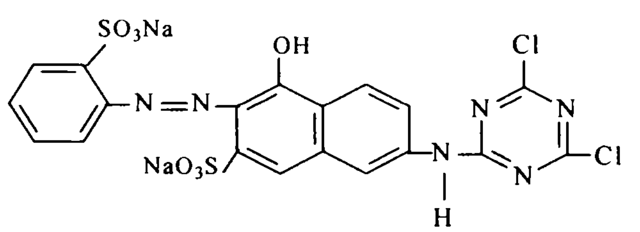
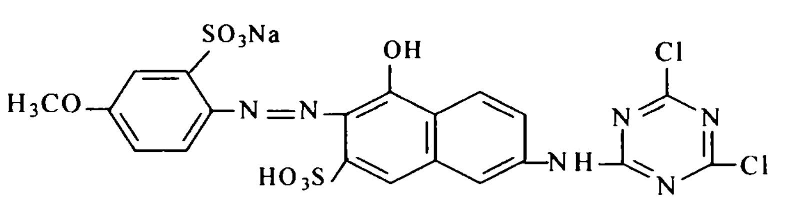


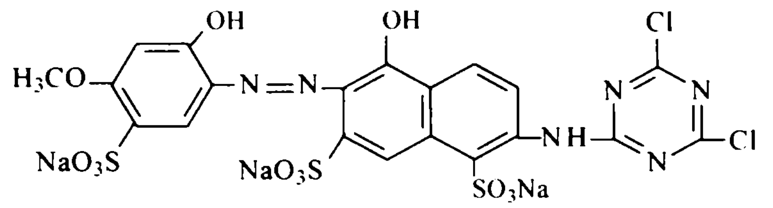
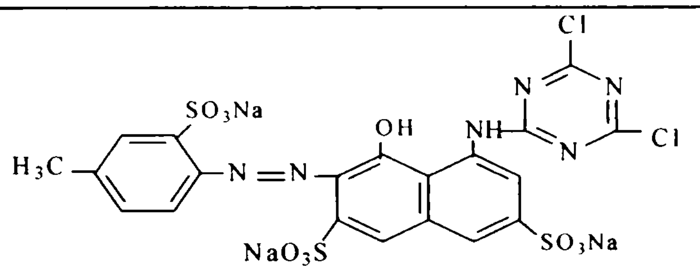
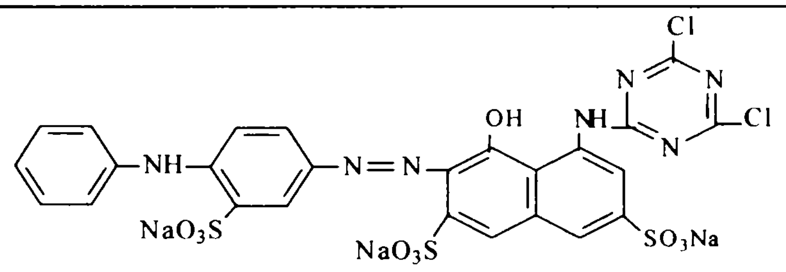
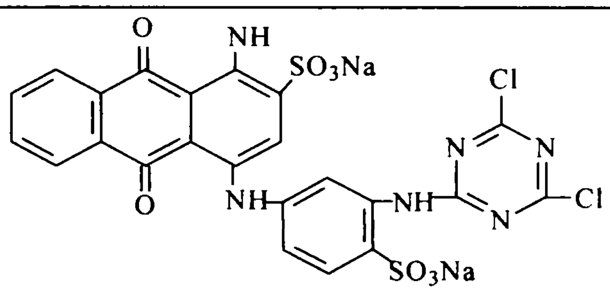
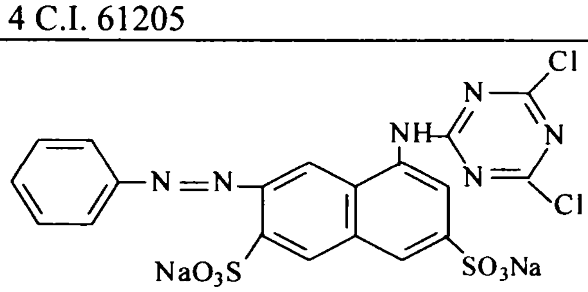
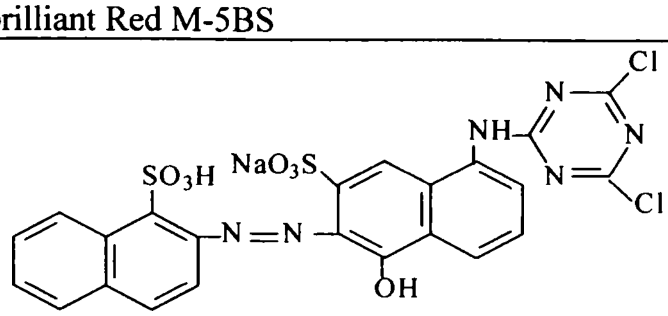


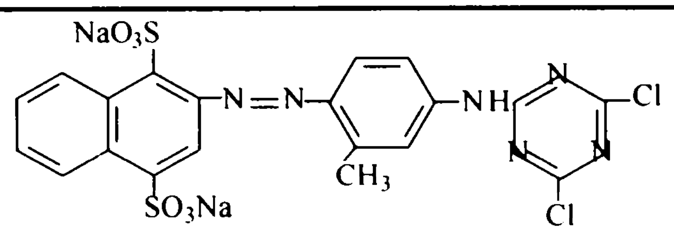
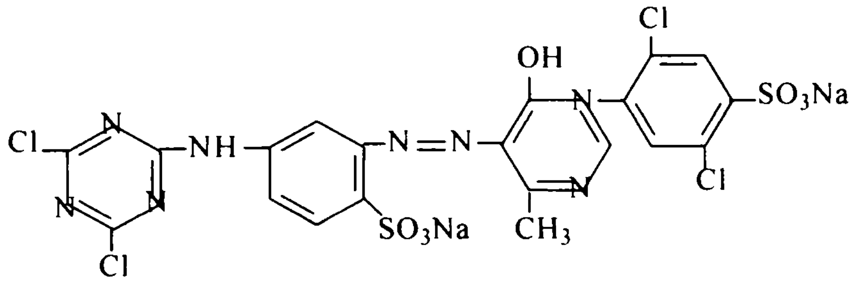
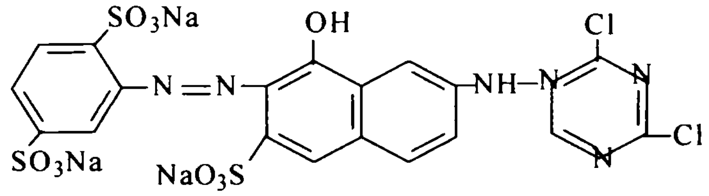
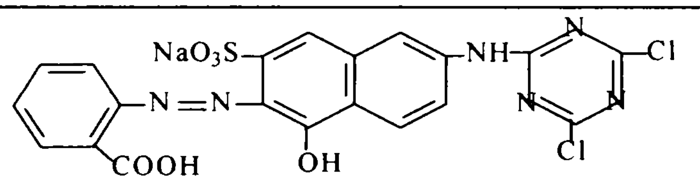
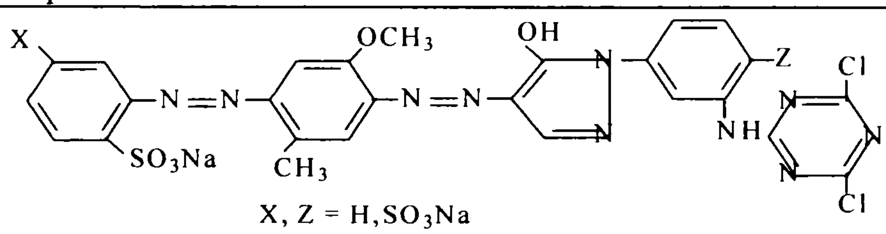
Indiferent pe care din cele trei căi rezultă, colorantul se izolează prin salefiere şi filtrare. Deoarece coloranţii diclortriazinici hidrolizează uşor în prezenţa apei, urmele de acid clorhidric format favorizând în continuare hidroliza, pastele de colorant se amestecă cu substanţe care servesc drept tampon şi neutralizanţi a urmelor de acid clorhidric, menţinând un pH de cca. 6-7. În mod obişnuit drept substanţă tampon se foloseşte un amestec de fosfatdisodic şi fosfat monopotasic [39], mai rar utilizându-se acizi dialchilaminoarilsulfonici, ca de exemplu acidul dietilmetanilic [40] .

Împreună cu substanţa tampon, pasta de colorant se poate usca la temperaturi de 80°-100°C, într-un interval de timp scurt, ceea ce se poate realiza convenabil în uscătoare în strat fluidizat sau se poate efectua o uscare în vid la temperaturi mai coborâte. Este de preferat ca umiditatea rămasă în colorant să fie cât mai scăzută, pentru a împiedica hidroliza în timpul depozitării. Reprezentanţii din sortimentul de bază al coloranţilor dihalotriazinici sunt prezentaţi în Tabelul I.5.

Tabelul I.5. Structuri de coloranţi dihalotriazinici

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suportul textil	Bibliografie
1	 Reactiv oranj C.I. 17907	Oranj	V: C, N, M, L I: C, N, M, L	(41)
2	 ReactivRed 8 C.I.17905	Roşu gălbui	V: C, L I: C, N, L	(42)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suportul textil	Bibliografie
3	 Reactiv Red 6 C.I.17965	Roșie albăstruie	V: C, M, N I: C, M	(44) (43)
4	 Reactiv Red 88 C.I. 18205	Roșie albăstruie	V: C I: C	(45)
5	 Reactiv blue 81 C.I. 18245	Albastru roșcată	V: C, N, L	(45)
6	 Reactiv blue 4 C.I. 61205	Albastru	V: C, L, M, N I: C, L, M, N	(46)
7	 Procion brilliant Red M-5BS	Roșu albăstrui	V: C, L, M, N I: C, L, M, N	(47)
8	 Portocaliu bireactiv	Portocalie	V: C	(47)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suportul textil	Bibliografie
9	 Reactiv yellow 4 C.I. 13190	Galben verzui	V: C, L, M, N I [illegible]	(48)
10	 Galben Procion strălucitor M-6G	Galbenă	V: C	(48)
11	 Ecarlat reactiv strălucitor	Ecarlat	V: C	(48)
12	 Complex de crom 2:1	Brună	V: C	(48)
13	 X, Z = H,SO_3Na Rosu reactiv	Roşie	V: C	(49)

V = vopsire ; I = imprimare ;

C = celuloză ; N = nylon ; M= mătase ; L = lână; P= poliester

Combinând într-un colorant două sisteme reactive diferite este de aşteptat ca acest colorant să aibă avantajele separate ale celor două grupări.

Avantajele grupării vinilsulfonice sunt:

a) legătura chimică între grupa vinilsulfonică şi fibra celulozică este foarte stabilă, deci aceşti coloranţi au o excelentă stabilitate;
b) substantivitatea hidrolizatului în procesul de vopsire este foarte mic, deci colorantul nefixat poate fi uşor spălat.

Avantajele grupării monoclortriazinice sunt:

a) proprietatea electrofilă a grupării triazinice determină o gamă largă de cromofori, având o rezistenţă bună la lumină
b) scăderea substantivităţii rezultate prin introducerea grupării triazinice în molecula de colorant determină gradul de fixare a colorantului

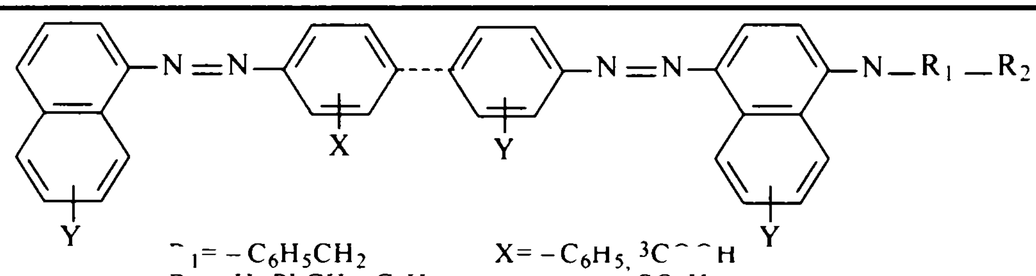
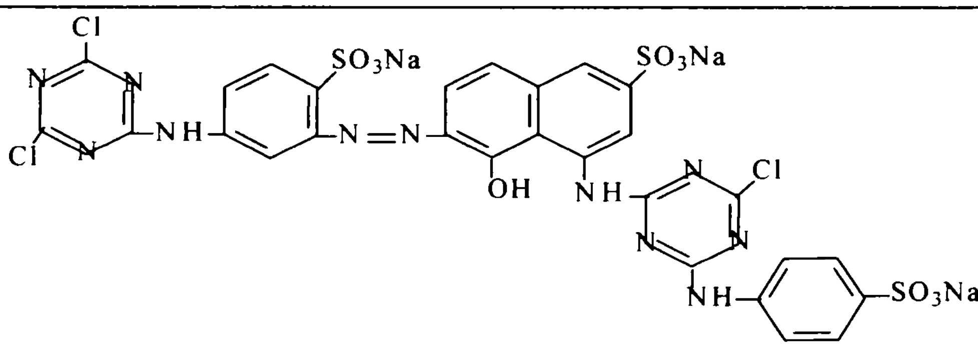
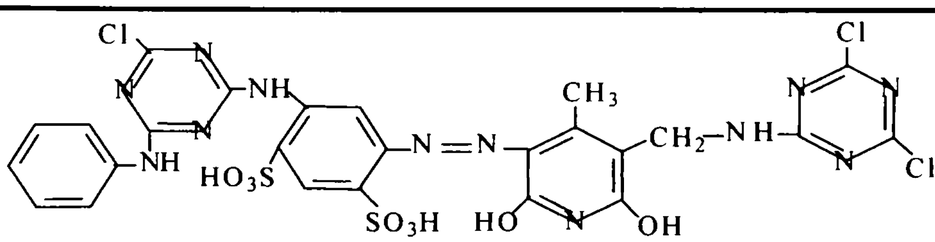
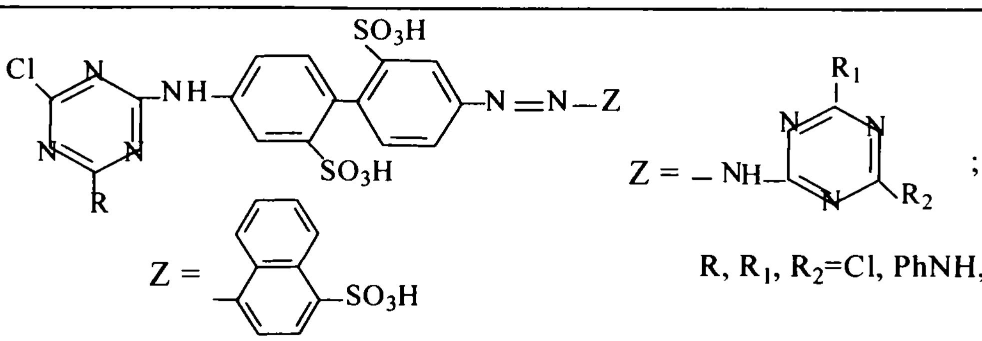
În adiție, prezența celor două grupări se așteaptă să producă avantaje combinate între cele două sisteme reactive, având reactivități diferite, deci o gamă largă de temperaturi de vopsire, o reproductibilitate a nuanțelor, prin introducerea alcaliilor, mărindu-se stabilitatea flotelor de vopsire în procesele continue și la vopsirile la rece.

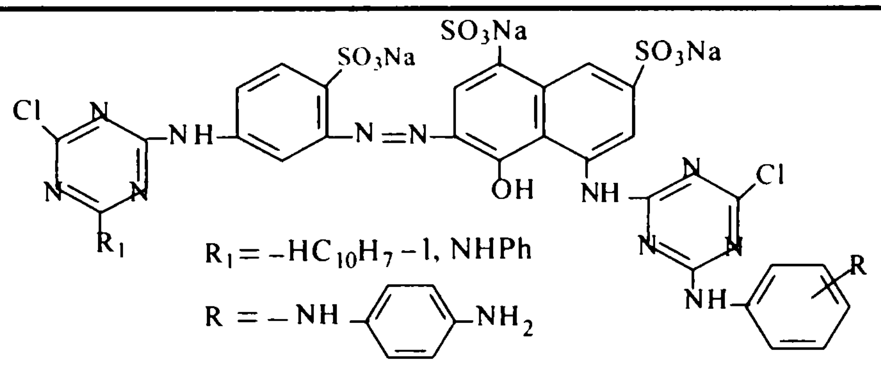
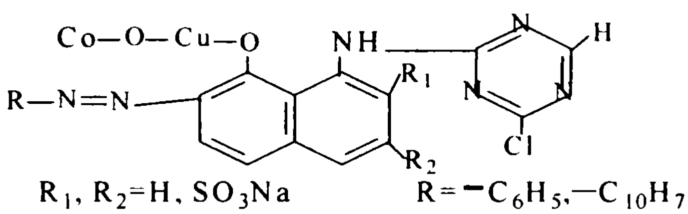
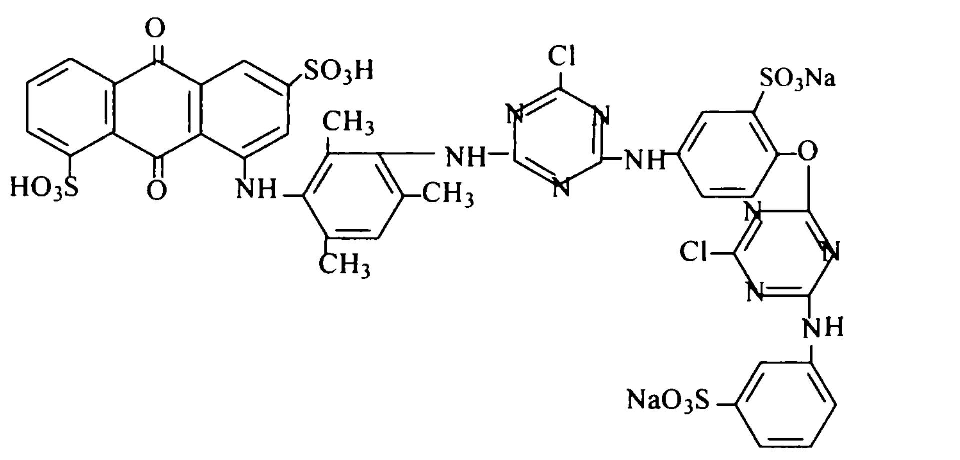
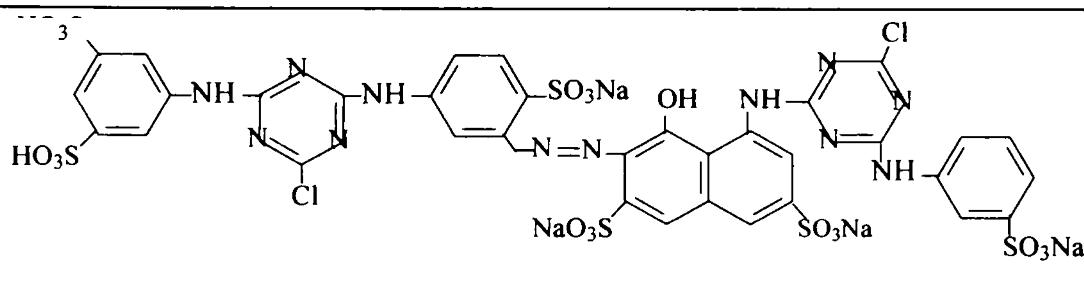
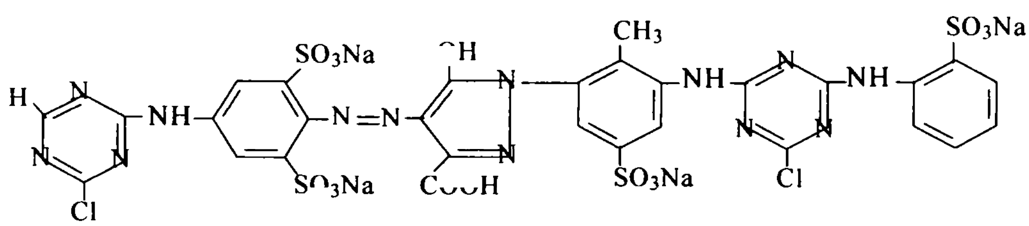
Randamentele mari de fixare și rezistențele mari la spălare a coloranților cu mai multe grupe reactive au făcut ca aceștia să fie studiați sistematic și să primească importanța tehnică majoră. Un dezavantaj al acestor coloranți îl constituie coeficientul molar de extincție mai redus datorită cromoforului.

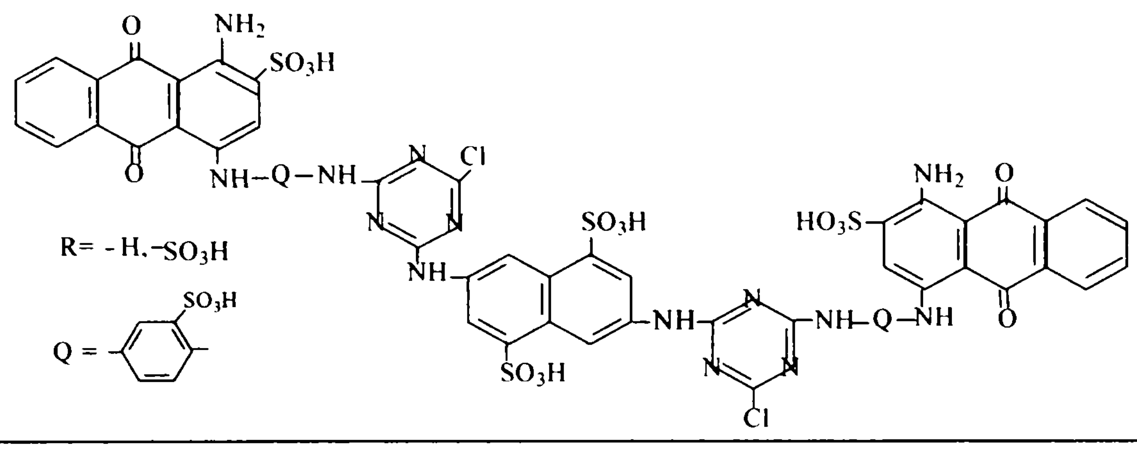
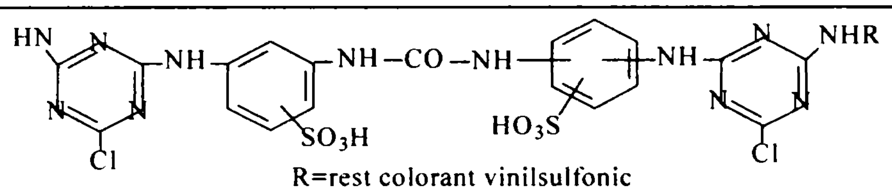
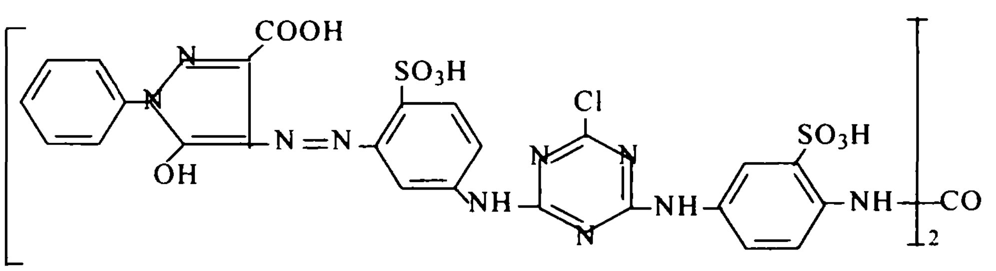
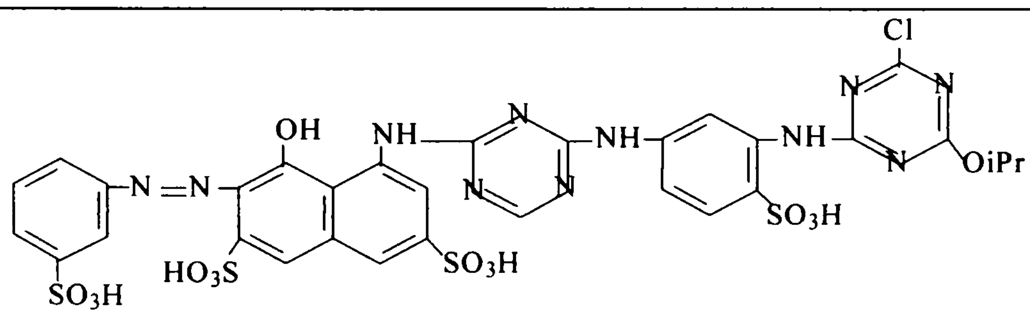
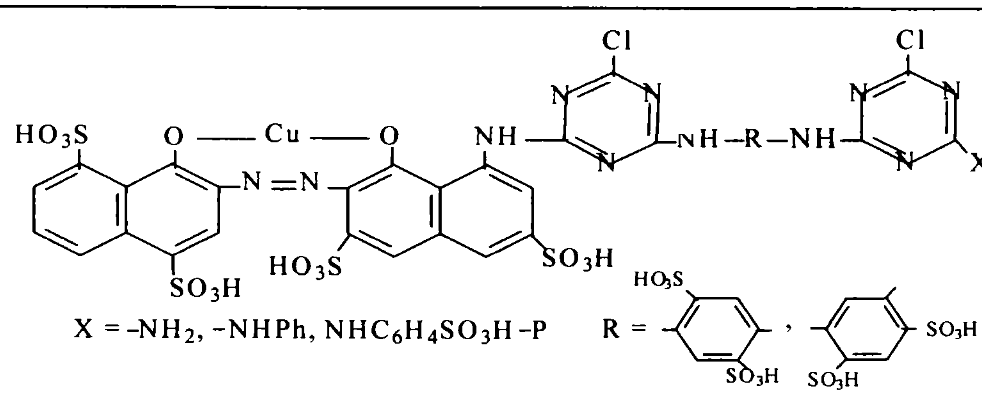
Numai în domeniul sistemelor reactive bifuncționale au fost desfășurate în ultimii 15 ani ample activități de cercetare care au condus la peste de 300 de brevete, scopul urmărit fiind mărirea randamentului de fixare.

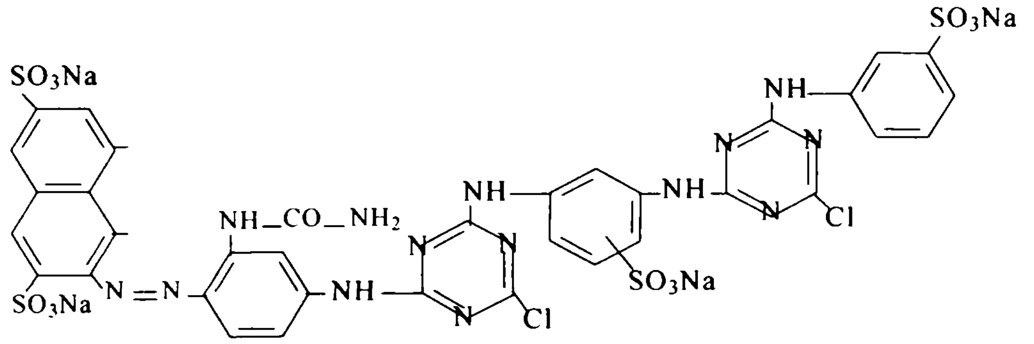
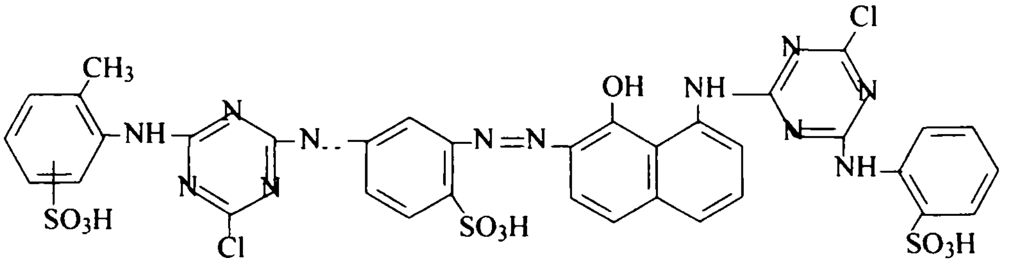
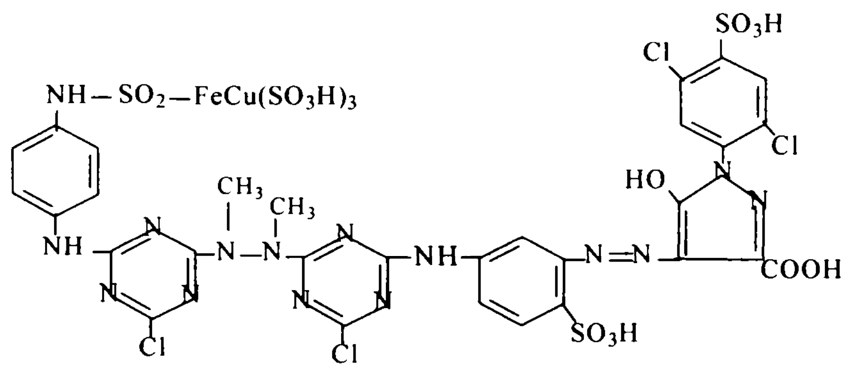
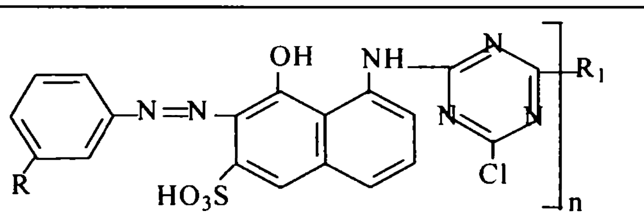
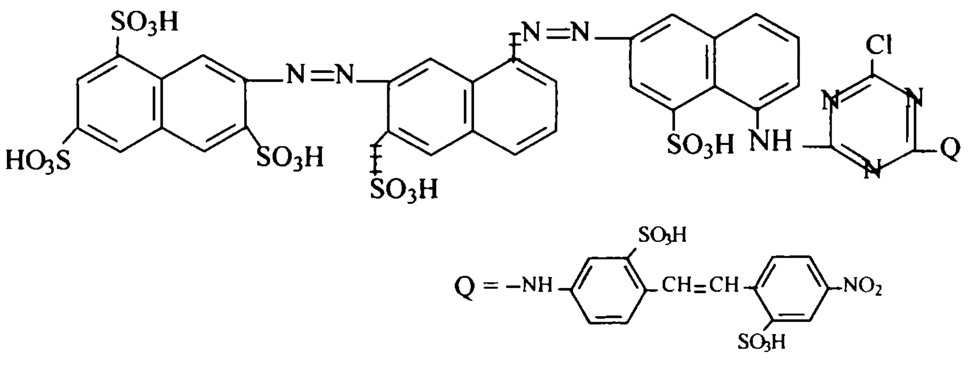
Structuri și sinteze schematice de coloranți cu mai multe grupe reactive sunt prezentate în tabelul I.6.

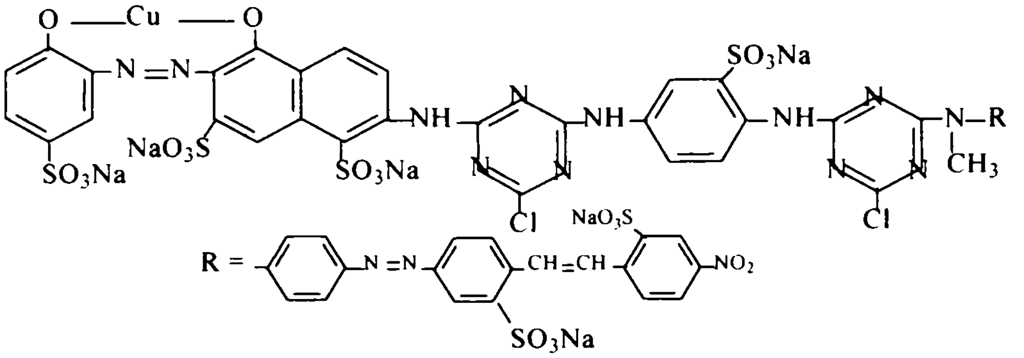
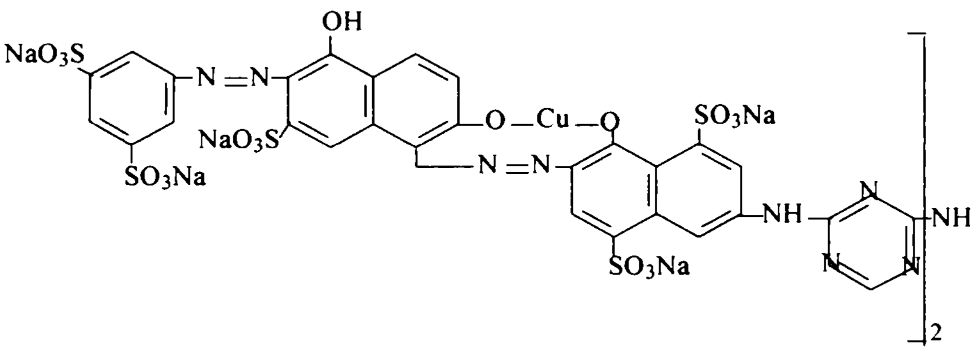
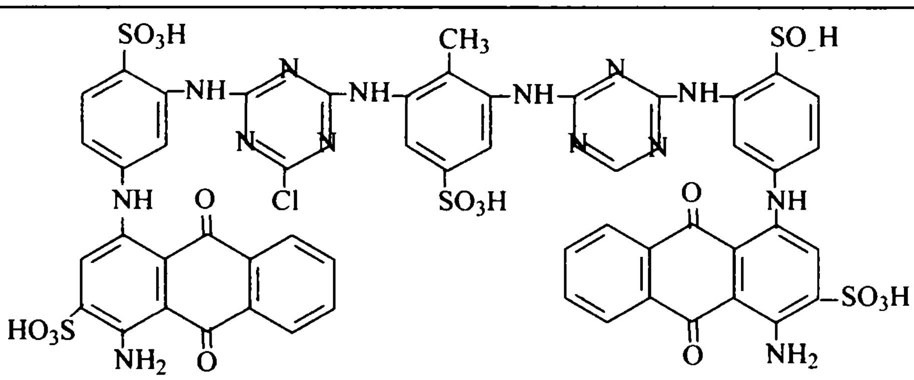
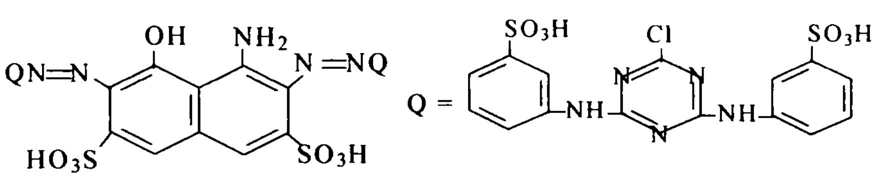
Tabelul I.6. Structuri și sinteze de coloranți cu mai multe grupe reactive

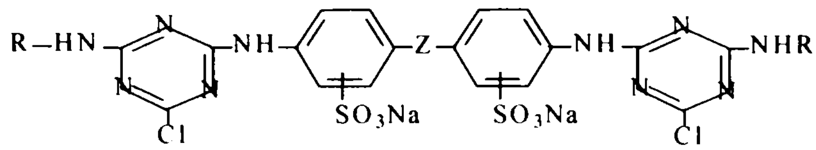
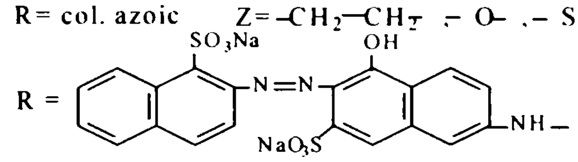
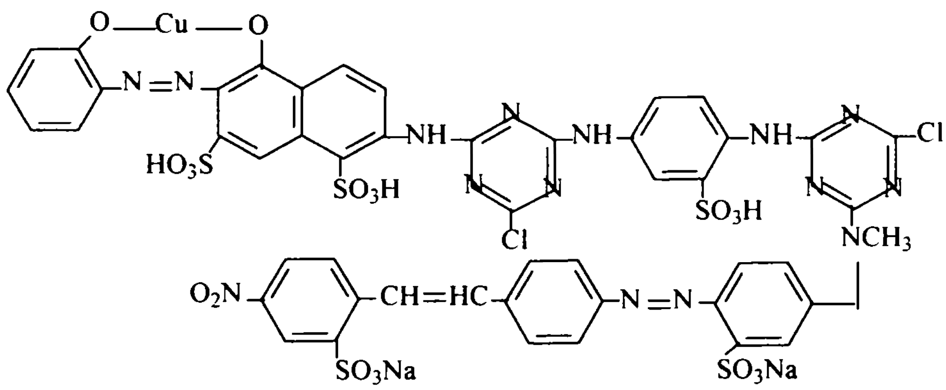
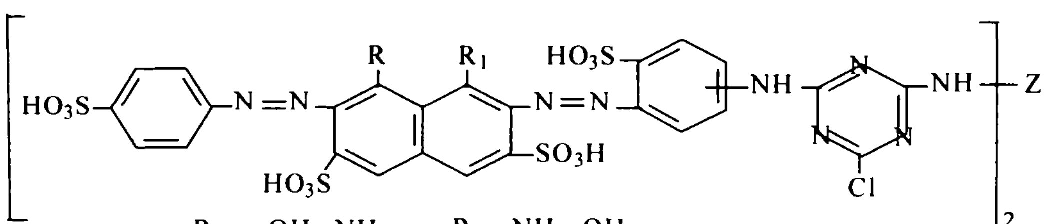
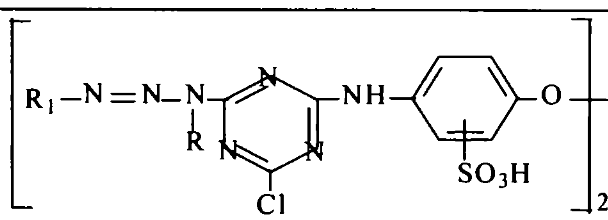
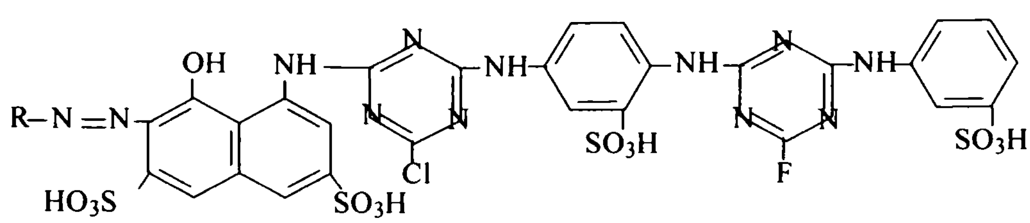
Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
1	 $R_1 = -C_6H_5CH_2$ X= $-C_6H_5$, 3C‾‾H R_2 = H, $PhCH_2$, C_2H_5 Y= 5, 6, 7$-SO_3H$	Oranj brună	V:C	(50)
2		Roșu albăstrui	V:C	(51)
3		Galben verzui	V:C	(52)
4	 R, R_1, R_2=Cl, PhNH, OCH_3	Oranj - roșu albăstrui	V:C	(53)

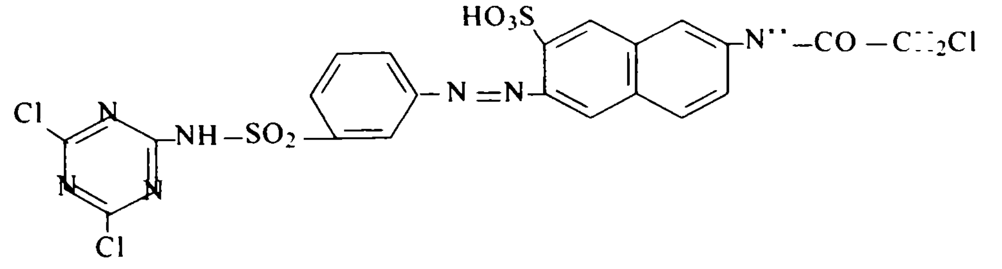
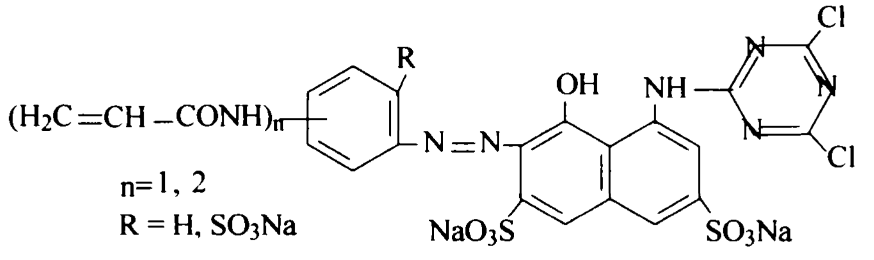
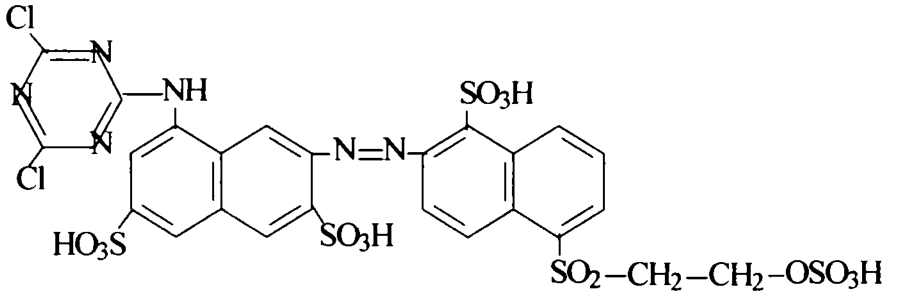
Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
5		Roşu albăstruie	V:C	(51)
6		Albastru roşiatică - albastră	V:C	(54)
7		Albastru roşiatică	V:C	(55)
8		Albastru roşiatică	V:C	(56)
9		Galben roşiatică	V:C	(56)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
10		Albastru verzui	V:C	(57)
11	 R=rest colorant vinilsulfonic			
12		Galbenă	V:C	(58)
13		Roşie	V:C	(59)
14		Albastră	V:C	(60)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
15		Galben roșiatică	V:C	(61)
16		Roșie	V:C, M,A	(62)
17		Verde	V:C	(63)
18	 n = 1 -3 R = -COOH, SO_3H R_1 = NCH_3Ph, $NHC_6H_4SO_3H$ - m m = -NHC_6H_4NH	Roșie	V:C	(64)
19		Brună	V:C	(65)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
20		Brun portocalie	V:C	(66)
21		Albastră	V:C	(67)
22		Albastru	V:C	(68)
23		Verde	V:C	(69)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
24	 R= col. azoic Z= $-CH_2-CH_2-$, $-O-$, $-SO_2-$ 	Portocalie	V:C	(70)
25		Oranj - brună	V:C	(71)
26	 R = –OH , NH_2 R = $-NH_2$, OH Z = –m–C_6H_4 , p – C_6H_4–	Albastru verzui	V:C	(72)
27	 R, R_1 = radicali ai coloranților azoici		V:C	(73)
28	 R= azocromofor cu grupă $-SO_3H$	Roşie	V:C	(74)

Nr crt	STRUCTURA	CULOARE	Suport textil	Bibliografie
29		Portocalie	V:C	(75) (76)
30		Roşu albăstruie	V:C	(75)
31		Roşu albăstruie	V:C	(76)

V = vopsire ; I = imprimare ;
C = celuloză ; N = nylon ; M= mătase ; L = lână; P= poliester

I.3. APLICAREA COLORANŢILOR REACTIVI

I.3.1. FORMAREA LEGĂTURII COLORANT-FIBRĂ

Cele trei grupe hidroxil per rest de glucoză din fibra celulozică corespund la o capacitate de substituţie teoretică de 18,5 moli/ Kg de fibră însă în multe cazuri capacitatea reală este mai scăzută. Doar spaţiile de fibră amorfă sunt accesibile pentru majoritatea moleculelor de coloranţi. Deci numărul grupelor OH ale celulozei care sunt efectiv accesibile coloranţilor reactivi ca parteneri de reacţie este mai mic decât valoarea teoretică. Hunt[11] şi colaboratorii au găsit că suprafaţa totală accesibilă în regiunea amorfă a fost de 71 m^2/g în cazul scamelor de bumbac.

Suprafaţa fibrei care este accesibilă pentru vopsire (5-14 % din suprafaţa totală) se poate determina din absorbţia iodului, măsurători de adsorbţie de gaz, spectroscopie de IR şi din date de raze X.

Interacţia celulozei cu clorura de cianuril care a condus la primul colorant reactiv pentru bumbac a fost descris în detaliu de Hackendorn ca şi de Reid şi colaboratorii. Aceste reacţii au loc în mediu apos alcalin la temperatură relativ redusă. Concentraţia de alcalii necesară pentru reacţie depinde în general de reactivitatea sistemului reactiv utilizat. Reacţia are loc în maniera reacţiei Schotten -Baumann la o substituţie nucleofilă bimoleculară via anion de celuloză care poate fi formulat ca Cel – O^-.

$$Cel + OH^- \rightleftharpoons CelO^- + H_2O$$

$$CelO^- + RX \longrightarrow CelOR + X^-$$

În ecuaţia de mai sus R reprezintă substituentul, iar X grupa labilă înlocuită de anionul de celuloză.

Gradul de substituţie determină măsura în care structura fină a fibrei este schimbată printr-o astfel de reacţie de substituţie. [24-25]

În toate cazurile are loc în primul rând o substituţie a suprafeţei amorfe. În funcţie de reactant, legăturile care se formează cu celuloza sunt de tip eteric sau esteric. Capacitatea de substituţie a celor trei grupe hidroxil a unităţii de anhidroglucoză este de asemenea diferită. Studii intense referitoare la distribuţia substituenţilor în reacţiile cu celuloza au arătat că grupa de hidroxil de la atomul de carbon 2 este preferată în cazul eterificărilor în timp ce grupa hidroxil C-6 în cazul reacţiilor de esterificare. Reactivitatea grupelor hidroxilice primare şi secundare din celuloza regenerată în acetilările eterogene şi omogene, determinată cu ajutorul metodei cu trifenilmetan, a arătat că în acetilarea omogenă are loc o substituţie preferenţiată a grupărilor hidroxilice primare. În acetilarea eterogenă, grupele OH primare nu sunt preferate clar în stadiul iniţial, însă pe parcursul reacţiei această preferinţă devine evidentă.

În general poziţia 2 este cea mai reactivă. Din această cauză grupele reactive alifatice vor substitui celuloza de preferinţă în poziţia 2. La sistemele reactive unde punctul de atac este ecranat eteric în poziţia 2 reacţia are loc în principal în poziţia 6. Acestea constituie în acelaşi timp sisteme reactive care formează legături de tip esteric [26].

Coloranţii triazinici reacţionează doar în poziţia 6. Primele cercetări fundamentale referitoare la reacţia coloranţilor reactivi cu grupări OH alifatice primare şi secundare au fost efectuate de către Dawson şi colaboratorii [77]. Aceşti autori au comparat viteza de reacţie a unor coloranţi di şi monoclortriazinici cu alcooli primari şi secundari, într-o soluţie apoasă alcalină. Conform acestor cercetări raportul vitezei de reacţie a grupărilor OH primare faţă de cele secundare a fost 3,7 -7,2 pentru coloranţii diclortriazinici şi 13,4 - 15,2 pentru coloranţii monoclortriazinici. Deoarece coloranţii diclortriazinici sunt mult mai reactivi decât cei

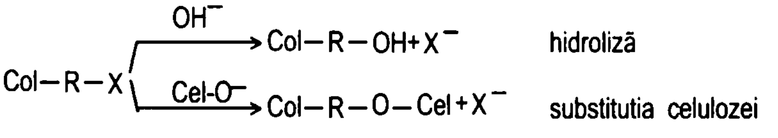
monoclortriazinici substituirea grupei OH secundare va creşte odată cu creşterea reactivităţii grupării reactive.

Pentru a investiga reacţia coloranţilor reactivi cu carbohidraţi - independent de condiţiile speciale ale reacţiei colorant-fibră , diverşi autori au efectuat reacţii model cu polialcooli solubili, zaharuri şi amidon. Compuşii model, utilizaţi de preferinţă au fost sorbitolul, manitolul şi glicozidele care au grupări OH primare şi secundare comparabile în număr cu grupările OH primare şi secundare ale celulozei. D - Glucoza şi celobioza conţin fiecare în plus o grupă OH liberă glucozidică care nu este prezentă în celuloză ca partener de reacţie sau dacă există, doar în cantităţi neglijabile ca grupare finală.

Pentru investigaţii Baungarte [78] a folosit ca modele corespunzătoare metilglucozida care are doar o grupare OH primară şi trei secundare. S-au folosit în astfel de studii deasemenea şi acizii gluconic şi zaharic.Rezultatele analizei cromatografice ale produselor de reacţie cu coloranţi clortriazinici a zaharidelor studiate au arătat că atât grupările OH primare cât şi cele secundare ale carbohidraţilor constituie parteneri de reacţie posibili pentru un colorant reactiv. Singurul compus la care nu s-a constatat o astfel de reacţie a fost acidul zaharic. În general, o astfel de reacţie nu se constată nici cu alginatul de sodiu. După cum s-a afirmat anterior, acest fapt a fost interpretat ca o indicaţie a faptului că grupele OH secundare sunt nereactive în astfel de reacţii. O explicaţie a acestui fapt este că sarcina negativă a anionilor de carboxilat din alginat. De asemenea şi alţi polimeri ce conţin grupe hidroxilice, ca de exemplu alcoolul polivinilic, pot fi partener de reacţie pentru coloranţii reactivi.

Cea mai importantă condiţie prealabilă pentru o metoda de vopsire a bumbacului, de utilitate practică, bazată pe modificarea chimică a fibrei celulozice, este posibilitatea de a se lucra în mediu apos. Realizarea acestei condiţii a fost contrară punctului de vedere general în privinţa performanţelor unor sisteme reactive în reacţia cu celuloza în mediu apos alcalin. Chiar după publicarea lucrărilor lui Rattee, Bohnert şi Weingarten, Begmann şi Vickerstaff [79-81] care au arătat că este posibil în principiu să se vopsească fibre celulozice în mediu apos alcalin cu coloranţi reactivi, solubili în apă, în nuanţe închise cu rezistenţe satisfăcătoare la spălare.

S-au emis o serie de ipoteze pentru a explica substituţia preferenţială a celulozei faţă de hidroliză.



Una din primele teorii care a încercat să explice substituţia preferenţială a celulozei a fost aceea a lui Sumner. Potrivit acestei teorii concentraţia mai mare de $Cel–O^-$ în comparaţie cu OH în fibră implică postularea unui coeficient de disociere superior al celulozei faţă de apă. După Zollinger moleculele de colorant legate de fibră prezintă o tendinţă redusă de hidroliză din motive sterice.

Unii autori explică preferinţa pentru reacţia fibră-colorant prin caracterul nucleofil mai pronunţat al hidroxilului alifatic în comparaţie cu apa.Acest punct de vedere a fost confirmat experimental de Dawson, Fern şi Preston, Ackerman şi Dussy cu substanţe model în mediu apos alcalin [82-85]

Comparându-se viteza de reacţie a colorantului Procion Red H- X cu n - propanol izopropanol şi apă s-a constatat o viteză de reacţie net superioară cu cei doi alcooli.

Se poate explica substituirea preferenţială a celulozei în comparaţie cu hidroliza pe baza următorului mecanism: dacă un colorant reactiv coexistă cu celuloza în mediu apos alcalin atât grupele OH ale apei cât şi cele ale celulozei sunt disponibile ca partener de reacţie pentru colorant. Aceste grupe intră în ecuaţia de reacţie în forma lor disociată ca HO^- şi $CelO^-$. În condiţiile în care molecula de colorant intră în sfera grupei $CelO^-$,această grupă reacţionează cu

grupa electrofilă a colorantului de cca 150 ori mai rapid decât HO^-. Prin urmare, substituţia celulozei în mediu apos este o reacţie controlată cinetic care se bazează pe caracterul nucleofil mai pronunţat al grupelor $R\text{-}O^-$ în comparaţie cu cel a grupei HO^-.Condiţia fundamentală pentru vopsirea reactivă a fibrelor celulozice este reactivitatea superioară a $CelO^-$ în comparaţie cu alţi nucleofili.

Cu toate acestea, reacţia dintr-o soluţie apoasă a unui colorant reactiv cu o fibră celulozică este posibilă doar dacă se atinge pe fibră concentraţia de echilibru suficient de ridicată, astfel încât particulele care reacţionează cu fibra să fie deplasate din baia de vopsire suficient de rapid. Cu alte cuvinte, fibra trebuie să prezinte o capacitate de adsorţie satisfăcătoare pentru colorant. Această proprietate care este cunoscută sub denumirea de *substantivitate* este cea de a doua condiţie fundamentală care trebuie îndeplinită pentru o reacţie colorant - fibră. În plus, trebuie să permită difuzia relativ uşoară în spaţiile intermicelare chiar la temperaturi scăzute, condiţie îndeplinită în majoritatea cazurilor de interacţie colorant reactiv -fibră celulozică.

Reactivitatea este îmbunătăţită prin creşterea concentraţiei de $CelO^-$ în fibră. Bumbacul mercerizat sau tratat caustic reacţionează mai usor cu coloranţii reactivi decât cel netratat.

I.3.2. FENOMENUL TINCTORIAL

Prin noţiunea de colorant se întelege un compus ce posedă absorbţia specifică în domeniul vizibil al spectrului (deci culoare proprie) şi care este capabil să confere această culoare unui suport. Rezultă deci, că în afară de cromofor un colorant trebuie să posede în moleculă o serie de grupări care să-i permită fixarea prin interacţie cu suportul.

Fenomenul tinctorial reprezintă tendinţa moleculelor unui colorant de a trece din soluţie sau dispersie pe o fibră textilă, la suprafaţa de contact dintre acestea. Procesul implică următoarele etape:

- difuzia colorantului din soluţie sau dispersie către suprafaţa exterioară a fibrei
- absorbţia colorantului pe suport
- migrarea colorantului în interiorul fibrei

Ultima etapă este condiţionată de natura forţelor care se pot stabili între colorant şi fibră. Viteza globală a procesului de vopsire poate fi determinată de la caz la caz de oricare din cele trei etape [80].

Cu excepţia vopsirilor în care legarea colorantului de suport este covalentă (cazul coloranţilor reactivi) în toate celelalte cazuri fenomenul tinctorial este reversibil.

Echilibrul tinctorial ar corespunde stadiului în care viteza de fixare a colorantului devine egală cu cea de desorbţie de pe suport, concentraţiile colorantului în fibră şi soluţie devenind staţionare. La atingerea echlibrului tinctorial, potenţialul electrochimic al colorantului în fibră (μ_f) devine egal cu potenţialul electrochimic al colorantului în soluţie (μ_s).

Ţinând seama de faptul că:

$$\mu_s = \mu_s^o + RT \ln a_s \qquad \text{şi} \qquad \mu_f = \mu_f^o + RT \ln a_f$$

unde: μ_s^o, μ_f^o = reprezintă potenţialul electrochimic standard al colorantului în soluţie, respectiv în fibră

a_s, a_f = activitatea colorantului în soluţie, respectiv în fibră

R = constanta universală a gazelor

T = temperatura, ^oK

la echilibrul tinctorial când:

$$\mu_s = \mu_f$$

rezultă:

$$-\Delta \mu^{o} = RT \ln \frac{a_f}{a_f}$$

Valoarea $-\Delta \mu^{o}$ a fost denumită *afinitate*, constituind o măsură a tendinţei de trecere a colorantului din soluţie sau dispersie pe un suport.

Factorul de activitate (f_s) pentru soluţia de colorant se poate determina utilizând relaţia:

$$-\ln f_s = AZ\sqrt{I}$$

în care: A = o constantă (aprox. 0,5)
Z = valoarea ionului colorat
I = puterea de solvatare a solventului în baia de vopsire.

La rândul său:

$$I = \frac{1}{2} \Sigma CZ^2$$

unde C şi Z reprezintă concentraţia şi valenţa ionilor din soluţie.

Activitatea (a_f) pentru colorant în fibră poate fi aproximată cu ajutorul raportului:

$$a_f = \frac{\theta}{1-\theta} \qquad \text{unde: } \theta = \frac{n}{N} \qquad \text{şi}$$

N = totalitatea centrilor activi din suport unde se pot fixa moleculele colorantului
n = numărul centrilor activi ocupaţi.

Creşterea afinităţii coloranţilor prezintă o mare importanţă practică mai ales în cazul vopsirii cu amestecuri, deoarece raportul coloranţilor fixaţi în fibră este proporţional nu cu concentraţiile celor două produse în soluţie ci cu raportul afinităţii acestora.

Examinând comportarea unei fibre textile în procesul tinctorial se constată că atingerea echilibrului tinctorial implică următoarele etape:

- depunerea colorantului pe suprafaţa exterioară a suportului
- vopsirea inelară, corespunzătoare migrării parţiale a colorantului în suport
- repartizarea uniformă a colorantului în fibră, etapă ce corespunde atingerii echilibrului

Deoarece timpul necesar atingerii echilibrului tinctorial este foarte lung, în practica tinctorială procesul de fixare se limitează, de cele mai multe ori la vopsirea inelară. Acest fapt prezintă şi avantajul unui consum mediu de colorant.

I.3.3. TERMODINAMICA PROCESELOR DE FIXARE

Sub aspect termodinamic atingerea echilibrului tinctorial corespunde atingerii unui minim a entalpiei libere a sistemului în condiţiile date. Pentru ca procesul tinctorial să poată fi posibil, la o temperatură dată, el trebuie să corespundă unei descreşteri a entalpiei libere a sistemului ($\Delta G < 0$).

Ţinând seama de faptul că $\Delta G = \Delta \mu^{o}$:

$$\Delta \mu^{o} = \Delta H - T \Delta S^{o}$$

Procesele de fixare sunt în toate cazurile externe ($\Delta H^{o} < 0$). Ţinând seama de faptul că:

$$\frac{d(\Delta\mu^{o}/T)}{d(1/T)} = \Delta H^{o}$$

sau pentru temperatura T_1 şi T_2:

$$\Delta H^{o} = \left(\frac{\Delta\mu_1^{o}}{T_1} - \frac{\Delta\mu_2^{o}}{T_2}\right) / \left(\frac{1}{T_1}\right) - \left(\frac{1}{T_2}\right)$$

rezultă că, măsurând căldura degajată în procesul de vopsire la două temperaturi diferite T_1 şi T_2, cunoscând afinitatea la temperatura T_1, se poate calcula afinitatea la o altă temperatură T_2.

Energia de activitate în procesele de fixare depinde de totalitatea interacţiilor posibile colorant-suport. De cele mai multe ori, ea este necesară pentru învingerea unor forţe electrostatice de respingere între cei doi parteneri.

De exemplu, în cazul suporturilor anionice de tipul celulozei în mediu bazic, energia de activare este necesară pentru învingerea respingerii electrostatice între anionul colorantului şi anionul suportului. Ea poate fi mult redusă prin prezenţa electroliţilor în baia de vopsire fapt ce conduce la o retrogradare a disocierii colorantului. În acest caz, forţele de respingere între colorantul nedisociat şi anionii suportului sunt mult mai mici, fapt concretizat în scăderea energiei de activare, deci într-o creştere a vitezei procesului de fixare.

În toate procesele de vopsire $\Delta S < 0$, fapt ce corespunde unei micşorări a gradelor de libertate a moleculelor colorantului în spaţiul interstiţial al suportului faţă de soluţia sau suspensia din care se realizează fixarea.

Procesul de vopsire implică drept parteneri colorantul şi un suport, parteneri care determină natura şi intensitatea interacţiilor care se stabilesc între acestea (legături de hidrogen, forţe van der Waals, interacţiuni dipol-dipol, atracţii sau respingeri electrostatice, reacţii chimice) de acestea trebuie ţinut seama la clasificarea tinctorială a coloranţilor şi la aplicarea tehnologică corespunzătoare a acestora.

I.3.4. REACTIVITATEA

Proprietatea cea mai caracteristică a unui colorant reactiv este reactivitatea faţă de fibră. Se acceptă ca măsură a *reactivităţii* unui colorant reactiv viteza sa de hidroliză în anumite condiţii de pH şi temperatură [86-92]. Constanta de hidroliză k_h măsurată la temperatură şi pH constante, utilizată pentru această reacţie de ordin pseudomonomolecular, este valabilă doar pentru coloranţii care reacţionează în mediu alcalin cu grupele $CelO^-$ ale celulozei.

Nu există nici o relaţie general valabilă între reactivitatea în mediu acid faţă de grupele aminice din lână şi constanta k_h determinată în mediu alcalin. Până în prezent nu este posibilă o evaluare simplă şi generală a reactivităţii grupărilor reactive faţă de lână. Este totuşi posibilă o comparare a reactivităţii prin compararea vitezei de reacţie cu un compus model adecvat, de exemplu cu un aminoacid. Derivarea şi determinarea constantei de hidroliză k_h, ca o măsură a reactivităţii colorantului, respectiv în mediu apos alcalin, se bazează pe ecuaţia pentru reacţiile bimoleculare, care este valabilă pentru majoritatea sistemelor reactive. Conform acestei ecuaţii descreşterea în timp d[R] a concentraţiei de colorant reactiv dintr-o soluţie de colorant este proporţională cu concentraţia de colorant şi concentraţia bazei $[HO^-]$.

$$-\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_T = k_h\, b_i\, [R]\, [OH^-] \qquad (I.3.4.1)$$

Dacă reacţia are loc la un pH constant, $[HO^-]$ poate fi inclus în constanta $k_h\, b_i$, încât să se obţină o expresie generală pentru determinarea valorii [R].

$$-\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_{T\,pH} = k_h\, [R] \qquad (I.3.4.2)$$

Valoarea lui K_h se obţine din (I.3.4.2) prin integrare sau exprimând logaritmic (x reprezintă cantitatea de colorant care reacţionează în decursul timpului t) se obţine:

$$\int \frac{d[R]}{[R]} = k_h \int dT \qquad (I.3.4.3)$$

$$k_h = \frac{2{,}303}{t}\log\frac{[R]_o}{[R_o]-x} \qquad (I.3.4.4)$$

În această ecuaţie $[R]_o$ este cantitatea de colorant reactiv la timpul t= 0. Conform ecuaţiei (I.3.4.4) k_h se calculează simplu dacă se determină prin analiză $[R]_o$ şi X.

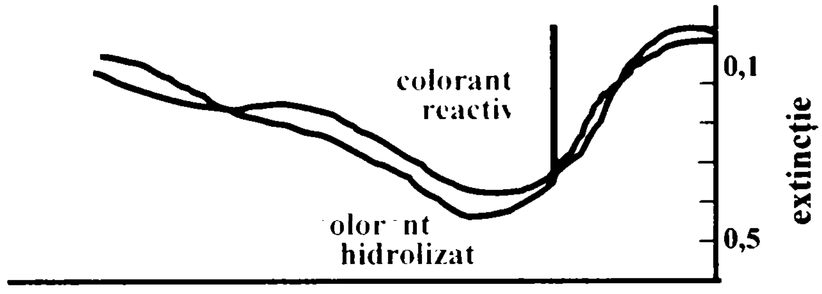


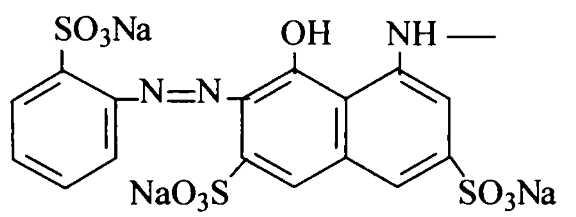
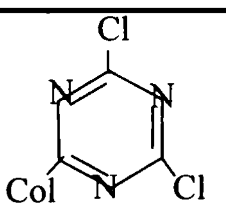
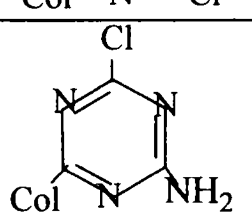
Fig I.3 Determinarea punctului IHO la colorantul portocaliu Procian M-CS

O metodă generală de determinare este separarea cromatografică a produsului iniţial şi a produsului de hidroliză şi evaluarea spectrofotometrică a zonelor separate. [93]

Valori precise şi reproductibile ale k_h pot fi obţinute astfel într-o serie de măsurători în timp la pH şi temperatură menţinute strict. În unele cazuri micşorarea cantităţii iniţiale de colorant sau formarea produsului de hidroliză poate fi urmărită direct fotometric sau potenţiometric prin determinarea ionului de clor cu soluţie de $AgNO_3$ 0,1 n.

În tabelul 13 se indică valorile constantelor de viteză pseudomonomoleculare în reacţia cu fibra a coloranţilor monoclor şi diclortriazinici cu acelaşi sistem cromofor.

Tabelul I.3.4.1. Constantele de viteză pseudomonomoleculare la pH -10 şi 60°

colorant: 	**k_h**
	**0,33**
	**0,0047**

Valorile indicate în tabel s-au obţinut prin determinări cromatografice. Modificările conţinutului de coloranţi reactivi pot fi determinate însă şi prin titrarea consumului de alcalii al unei soluţii de colorant cu concentraţia molară cunoscută, la un pH constant, sau prin vopsire.

Metoda prin titrare are valoare practică doar dacă se cunoaşte concentraţia totală de colorant reactiv în amestecul de reacţie, ceea ce este adesea dificil de determinat datorită reacţiilor secundare. Dintre metodele descrise metoda vopsirii este cea mai inexactă fiind utilizată mai mult pentru determinarea stabilităţii băilor de vopsire.

I.3.4.1 Dependenţa reactivităţii de pH şi temperatură

Dacă se acceptă ca măsură a reactivităţii viteza de hidroliză, la pH constant şi relaţia de mai sus este strict valabilă, viteza de reacţie a colorantului reactiv ar trebui să se modifice cu factorul 10 pentru fiecare unitate de pH. De fapt la o serie de coloranţi reactivi triazinici s-au constatat abateri, în special dacă constantele pseudomonomoleculare s-au transformat în constante bimoleculare prin impărţire la concentraţia HO^-. Se constată că, constantele bimoleculare ale unor coloranţi Procion se micşorează într-un anumit domeniu de pH, fapt ce a fost atribuit unei modificări a reactivităţii.

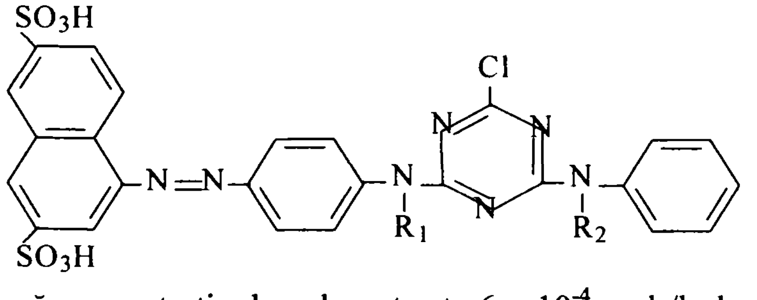
Această modificare a reactivităţii cu pH- ul a fost investigată de Ackerman şi Dussy[84], Ingamwlls, Sumner şi Williams [92], Aspland J.[93], Kleb, Sasse şi Siegel[94] şi a fost explicată prin apariţia unui proces de disociere. Grupa fenolică din molecula de coloranţi este cea mai susceptibilă la disociere [95-103].

În privinţa dependenţei de temperatură a vitezei de reacţie a acestor coloranţi s-a constat o mărire a vitezei de cca. 3 ori la o creştere a temperaturii cu 10°C, ceea ce corespunde la o energie de activare de aprox. 24 Kcal / mol.

I.3.4.2. Influenţa electrolitului şi a concentraţiei asupra reactivităţii

Deoarece coloranţii reactivi au doar o substantivitate scăzută, pentru vopsirea din soluţie diluată este necesară clorura de sodiu. Component al flotei de impregnare alcaline în cazul folosirii metodei de impregnare prin două flote, sarea măreşte absorbţia colorantului pe celuloză şi previne separarea colorantului de pe fibră de către soluţia de impregnare. Electrolitul ecranează forţele de respingere dintre celuloză încărcată negativ şi anionul de colorant. Dar este de aşteptat, pe baza mecanismului de reacţie, ca sarea să exercite un efect pozitiv asupra vitezei de reacţie a colorantului deoarece medii polare vor facilita formarea stării de tranziţie sau intermediarul de tipul complexului Meisenheimer. Dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia ionilor din mediul de reacţie este cunoscută sub denumirea de *efect salin primar*. De fapt, folosind compuşi model solubili, se poate demonstra un efect salin primar atât prin hidroliză cât şi pentru substituţia clorului reactiv.

S-au efectuat de asemenea studii în soluţii de concentratie ridicată şi în cazul coloranţilor care au tendinţa de a forma agregate. Conform investigaţiilor lui Datyner şi colaboratorii şi Rys asupra hidrolizei coloranţilor monoclortriazinici, influenţa echilibrului de asociere poate fi determinată din cinetica hidrolizei coloranţilor [96-97]. După aceşti autori un colorant cu structura:



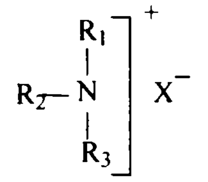
(I.9)

formează agregate dacă concentraţia de colorant este 6×10^{-4} mol /l, dar nu formează astfel de agregate la o concentraţie de $6 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Rezultate similare au fost obţinute de către Rys, care explică anomaliile din studiile cinetice parţial prin tautomerie şi parţial prin echilibru de asociere[89].

I.3.4.3. Efectul catalizatorilor asupra reactivității

Cercetările intreprinse pentru mărirea reactivității coloranților monoclortriazinici au condus la descoperirea faptului că anumită substanțe ca amine terțiare, hidrazine, hidrazone, măresc reactivitatea coloranților reactivi 1,3,5-triazinici de 4-8 ori. Asemenea produse au fost comercializate sub denumirea de catalizatori Cibacrom CCR sau CCI [98-102]. Această posibilitate este importantă pentru vopsirea cu coloranți monoclor-triazinici prin metoda exhautivă, prin metoda de vopsire la rece, pentru imprimerie, cât și pentru metoda de vopsire continuă.

Se folosesc în proporție de 0,1 -10% față de colorant compuși cu formula:

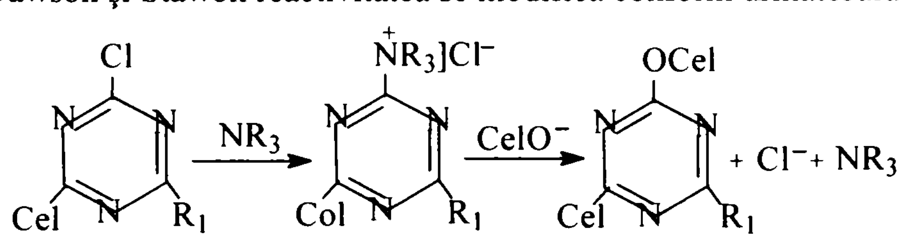


R_1 și R_2 sunt grupe alchil cu 1-4 atomi de carbon

R_3 - grupă alchil cu 1-10 atomi de carbon

X= Cl

După Dawson și Stawon reactivitatea se modifică conform următorului mecanism:



(I.10)

Prin urmare procesul catalitic este o cuaternizare a aminei la atomul de carbon electrofil al triazinei complexul de tranziție format reacționând mai ușor cu anionul de celuloză decât cu monoclortriazina.

Efectul catalitic crește cu creșterea bazicității aminei terțiare și cu creșterea electronegativității substituentului R_1. Deci efectul catalizatorului asupra vitezei de reacție este diferit de la colorant la colorant.

I.3.5. DIFUZIE ȘI SUBSTANTIVITATE

Înainte ca un colorant reactiv să poată reacționa cu o fibră celulozică este necesar să migreze spre fibră din soluția apoasă. Deoarece doar fracția din colorant care a migrat se fixează pe fibră, în timp ce colorantul rămas în soluție poate hidroliza în condițiile reacției, se poate stabili o recție cantitativă între constanta vitezei de reacție, constanta de difuzie și cantitatea de colorant care a migrat pe fibră.

Deci cele trei date fundamentale care descriu performanțele de vopsire ale unui colorant reactiv sunt proprietățile de difuzie, substantivitatea și reactivitatea.

După cercetări din literatura [103-104], ecuația (I.3.5.1) descrie relația între viteza reacției colorant -celuloză (k_{cel}) cantitatea de colorant fixată substantiv pe fibră (c_t) și constanta de difuzie (D):

$$Q_T = C_T \left(t + \frac{1}{2\,k_{cel}}\right) (D.\ k_{cel})^{1/2} \qquad (I.3.5.1)$$

unde: Q_T = concentrația de colorant care reacționează cu fibra în timpul t

C_T = concentrația de colorant substrat

k_{cel} = constanta vitezei de reacţie pentru reacţia fibră - colorant
D = concentraţia de difuzie
t = timpul

Prin diferenţierea ecuaţiei, după Rattee[104], eficienţa (P) ce însumează substituţia celulozei şi hidroliza, are expresia:

$$P = Z.\ S\ (D / k_h)^{1/2} \qquad S = \frac{C_T}{C_h} \qquad (I.3.5.2)$$

În această ecuaţie Z este o constantă caracteristică pentru fiecare colorant $[(k_{Cl}/k_h)]^{1/2}$ în timp ce S reprezintă substantivitatea. Descreşterea lui P cu creşterea temperaturii este atribuită descreşterii substantivităţii S şi creşterii lui Kcel. Dacă vopsirea se realizează cu o flotă diluată randamentul este direct proporţional cu substantivitatea ceea ce rezultă din relaţia anterioară.

Sumner şi Taylor[105] au ajuns la concluzia că diferenţele în privinţa capacităţii de difuzie între diverşi coloranţi reactivi 1,3,5-triazinici sunt considerabile. Viteza de difuzie nu generează doar procesul de fixare ci şi viteza cu care fracţia de colorant nefixată este spălată.

Influenţa difuziunii este notabilă în special în procesul de imprimare.

După Zollinger [106] substantivitatea $S = C_F/C_h$ se calculează determinând valorile absorbţiei, în procente în faza de echilibru, luând în considerare raportul de flotă L.

$$S = \frac{2E}{100 - E} \qquad (I.3.5.3)$$

Capponi şi Senn [107] au reprezentat radicalul coeficienţilor reactivi de difuzie în funcţie de procentul de epuizare a flotei. Coloranţi cu constituţie similară au fost localizaţi pe benzi înguste pornind de la colţul de sus din stânga spre cel de jos dreapta. Termenul „constituţie similară" semnifică atât sistem cromofor cât şi grupă reactivă identică. Influenţa diferitelor sisteme cromofore este prezentată schematic în figura 1.4.

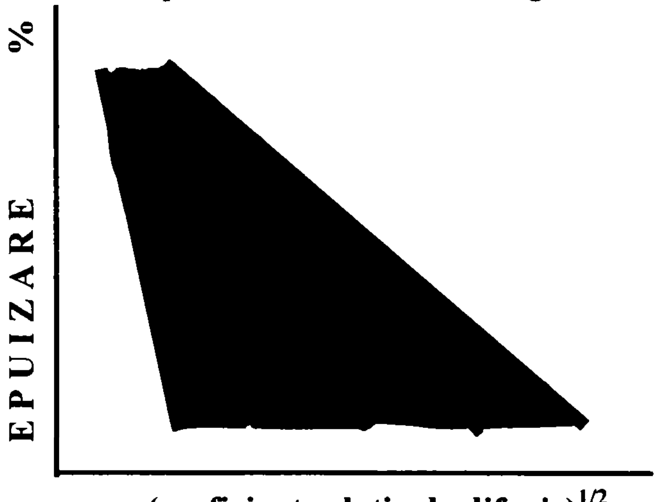


Fig. 1.4 Variaţia coeficientului de difuzie în funcţie de procentul de epuizare

Influenţa constituţiei chimice a coloranţilor reactivi asupra substantivităţii şi proprietăţilor de difuzie N- coloranţi nemetalizaţi; C- colorant complex metalic 1:1; M- colorant complex metalic 2:1; F- coloranţi ftalocianinici.

II. CONTRIBUŢII ORIGINALE

II.1. SINTEZA SI CARACTERIZAREA UNOR INTERMEDIARI SPECIFICI

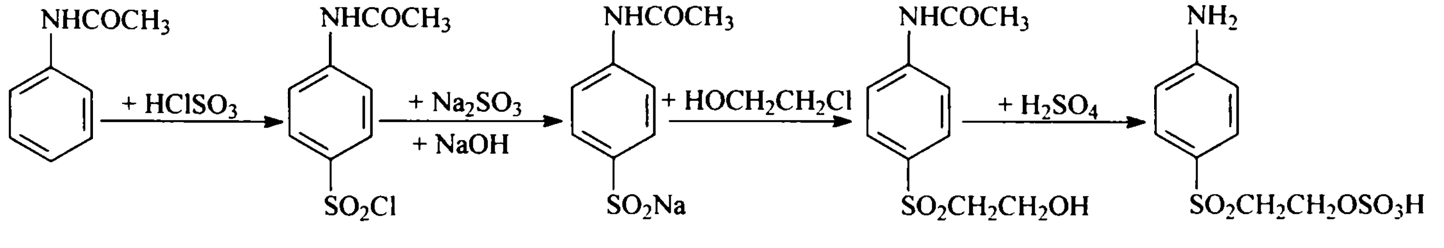
În vederea sintetizării de coloranţi reactivi vinilsulfonici a fost necesară abordarea într-o primă etapă, în cadrul lucrărilor de laborator a metodelor de cbţinere a unui intermediar organic specific cu grupă sulfoxietilsulfonică generatoare a grupei reactive vinilsulfonice în procesul de vopsire.

În cadrul cercetărilor realizate ne-am propus obţinerea intermediarului organic: esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului.

Din analiza datelor de literatură şi considerând ca materie primă de plecare N-fenilacetamida s-a conturat un procedeu de sinteză pentru esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului ce urmăreşte derularea succesivă a următoarelor faze chimice principale:

- sulfoclorurarea N-fenilacetamidei cu obţinerea 4-acetilamino-benzensulfoclorurii(a);
- reducerea 4-acetilamino-benzensulfoclorurii cu obţinerea sării de sodiu a acidului 4-acetilamino-benzensulfinic(b);
- hidroxietilarea 4-acetilamino-benzensulfinatului de sodiu cu obţinerea N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei(1);
- hidroliza şi sulfatarea N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei cu obţinerea esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului(2).

Procedeul de sinteză abordat urmăreşte succesiunea de reacţii chimice prezentate schematic.



(a) (b) (1) (2)

Schema II.1 Sinteza intermediarului cu grupă reactivă sulfoxietilsulfonică

Modul de lucru abordat în cercetările întreprinse a urmărit stabilirea condiţiilor optime de realizare a fazelor chimice succesive cu obţinerea produselor intermediare şi a produsului finit de puritate înaltă şi cu randamente mari.

OBŢINEREA 4-ACETILAMINO-BENZENSULFOCLORURII (a)

Pentru realizarea reacţiei de sulfoclorurare a N-fenilacetamidei s-a abordat următorul mod general de lucru:într-un balon de reacţie cu 4 gâturi prevăzut cu agitator ancoră

termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, baie de răcire şi baie de încălzire s-a introdus acidul clorsulfonic şi sub agitare la o anumită temperatură, s-a adăugat într-un anumit timp N-fenilacetamida, la un anumit raport molar faţă de acidul clorsulfonic; după terminarea adăugării, masa de reacţie s-a menţinut un anumit timp pentru eliminarea acidului clorhidric format, după care s-a încălzit la 60°C cu menţinere un anumit timp pentru o degazare cât mai completă. A urmat perfectarea reacţiei de clorosulfonare; masa de reacţie s-a răcit la o temperatură de 20°C în vederea distrugerii excesului de acid clorsulfonic.

În conformitate cu modul de lucru general expus, a fost necesară variaţia următorilor parametri:

- *raportul molar N-fenilacetamidă:acid clorsulfonic;*
- *timpul de adăugare al N-fenilacetamidei corelat cu temperatura;*
- *timpul de menţinere pentru sulfoclorurare;*
- *timpul de perfectare la temperatura de 60°C.*

În urma încercărilor efectuate parametrii optimi de reacţie asigură o conversie maximă de 99,5%.

Raportul molar N-fenilacetamidă:acid clorsulfonic s-a variat în limitele 1:3 la 1:6, corelat cu reactivitatea N-fenilacetamidei. În ambele cazuri limită reacţia s-a desfăşurat în bune condiţiuni cu observaţia că masa de reacţie are o consistenţă foarte vâscoasă pentru raportul 1:3, greu agitabilă şi greu de manipulat pentru operaţia de distrugere; pentru raportul 1:6, masa este foarte fluidă, uşor agitabilă, dar este prezent un exces prea mare de acid clorsulfonic, ceea ce necesită cantităţi mărite de apă şi gheaţă pentru distrugerea excesului precum şi diminuarea randamentului pe fază prin hidroliză şi solubilizare parţială a produsului de reacţie. Raportul molar optim stabilit a fost 1:4,98.

În ce priveşte timpul de adăugare al N-fenilacetamidei, acesta a fost condiţionat de realizarea temperaturii optime de 10°C prin răcire exterioară, stabilindu-se un timp optim de 2 ore.

Timpul de perfectare pentru omogenizare s-a variat între 0,5-1,5 ore. S-a stabilit ca optim timpul de 0,5 ore cu corelarea timpului de îndepărtare din masă a acidului clorhidric prin încălzirea forţată a masei de reacţie la 60°C. Timpul de degazare a fost variat între 15 minute şi 0,5 ore, stabilindu-se o durată optimă de 0,5 ore. Sub această valoare degajarea de acid clorhidric gazos determină o spumare abundentă a masei de reacţie.

Referitor la timpul de perfectare al reacţiei de clorosulfonare, acesta s-a variat între 0,5 şi 2 ore. S-a determinat un timp optim de 1 oră, observându-se că în cazul menţinerii un timp mai lung se poate produce dezacetilarea produsului.

Descompunerea excesului de acid clorsulfonic din masa de la sulfoclorurare s-a realizat: într-un balon de reacţie cu 4 gâturi prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, termometru, s-a introdus apa cu gheaţa într-un raport optim şi sub agitare la temperatura de 0-2° s-a adăugat in fir subtire masa de reacţie astfel ca temperatura să se menţină sub 10°C. În continuare masa de reacţie s-a menţinut pentru omogenizare şi perfectare 5-10 minute după care s-a trecut la filtrare. Pasta de sulfoclorură de pe filtru s-a spălat cu apă de 3-5°C până la reacţie slabă pentru ionul de clor. Parametrii variaţi conform modul de lucru evidenţiat au fost:

- *raportul apă: gheaţă la distrugerea excesului de acid clorsulfonic din masa de reacţiei;*
- *timpul de adăugare a 4-acetilamino-benzensulfoclorurii ca masă de reacţie;*
- *concentraţia 4-acetilamino-benzensulfoclorurii în masa de reacţie finală;*
- *volumul de apă de spălare raportat la filtratul principal.*

În urma lucrărilor efectuate au fost stabiliţi următorii parametri optimi, ce asigură obţinerea unei conversii de 99,5% şi a unui randament de 80% pe faza de sulfoclorurare:

În ce priveşte raportul apă:gheaţă, acesta s-a variat în limitele 1:2 la 1:6. Raportul optim stabilit a fost de 1:4 care asigură o agitare bună şi un volum minim al masei de reacţie cu păstrarea calităţii sulfoclorurii.

În contextul menţinerii raportului apă:gheaţă optim şi menţinerea temperaturii optime de 10°C, timpul de adăugare minim determinat ca optim a fost de 15-20 minute.

OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-ACETILAMINO-BENZEN-SULFINIC (b)

Studiul reacţiei de reducere a 4-acetilamino-benzensulfoclorurii s-a desfăşurat după următorul mod de lucru general: într-un pahar Berzelius prevăzut cu agitator cu paleţi, termometru, pâlnie de picurare, baie de răcire şi baie de încălzire s-a încărcat apa şi sub agitare sulfitul de sodiu la o anumita concentraţie, iar la o anumită temperatură şi într-un anumit timp s-a adăugat 4-acetilamino-benzensulfoclorura, la un anumit raport molar sulfoclorură: sulfit de sodiu şi o anumită concentraţie în masa de reacţie concomitent cu reglarea pH-ului la o anumită valoare utilizând o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 40%. După terminarea adăugării, masa de reacţie s-a menţinut sub agitare la temperatură ambiantă 0,5 ore, după care s-a încălzit la o anumită temperatură şi un timp determinat pentru perfectarea reacţiei de reducere. Masa de reacţie s-a răcit liber sub agitare pentru precipitarea insolubilelor şi a impurităţilor organice, după care acestea se izolează prin filtrare.

Pentru definitivarea modului de desfăşurare optim pentru reacţia de reducere a fost necesară studierea influenţei următorilor parametri:

- *raportul molar 4-acetilamino-benzensulfoclorură: sulfit de sodiu;*
- *concentraţia sulfitului de sodiu şi a 4-acetilamino-benzensulfoclorurii în masa de reacţie;*
- *temperatura şi timpul de adăugare a 4-acetilamino-benzensulfoclorurii în masa de reacţie;*
- *pH-ul necesar realizării reacţiei de reducere;*
- *temperatura şi timpul necesar perfectării reacţiei de reducere.*

În studiul de laborator efectuat au fost stabiliţi parametrii optimi, ce asigură obţinerea unei conversii de 99% şi a unui randament de 90% pentru faza de reducere.

Referitor la raportul molar 4-acetilamino-benzensulfoclorură: sulfit de sodiu, acesta s-a variat în limitele 1:1,1 la 1:3. Cele mai bune rezultate au fost obţinute lucrându-se la un raport molar de 1:2,5, pentru care reacţia de reducere a decurs cu viteză şi conversii maxime, cu obţinerea unui conţinut minim de săruri care diminuează concentraţia produsului finit.

În ceea ce priveşte concentraţia reactanţilor în mediul de reacţie, aceasta s-a variat între următoarele limite: pentru sulfitul de sodiu între 10 şi 20%, iar pentru 4-acetilamino-benzen-sulfoclorură între 5 şi 12%. Concentraţiile optime determinate au fost de 16,8% pentru sulfitul de sodiu şi de 9,4% pentru sulfoclorură, la care se atinge o conversie maximă şi o solubilizare totală a sării de sodiu a acidului 4-acetilamino-benzensulfinic format.

Temperatura la care s-a adăugat sulfoclorura ca pastă apoasă a fost corelată cu timpul de adăugare şi s-a variat în limitele 5-20°C, respectiv 0,5-2 ore. S-a observat că la un timp scurt de adăugare fără o răcire eficientă, reacţia fiind exotermă, temperatura creşte la 45-50°C, ceea ce favorizează o reducere incompletă a sulfoclorurii cu formare de cantităţi mari de disulfone, în acest sens valoarea optimă a temperaturii fiind stabilită la 10°C pentru începutul adăugării şi o temperatură finală de 20°C, realizabile prin răcire exterioară, pentru un timp optim de 1,5 ore.

Un parametru foarte important pentru bunul mers al reacţiei de reducere l-a constituit stabilirea valorii optime a pH-ului de operare. Acesta s-a variat între limitele 6,5-9,5. Valoarea optimă a pH-ului a fost 8, la valori mai mici este favorizată reacţia secundară de formare a

disulfonelor, iar valori mai mari facilitează reacția concurentă de hidroliză ce conduce la dezacetilarea acidului sulfinic format.

În vederea perfectării reacției de reducere, masa de reacție s-a încălzit în limitele de temperatură de 30-50°C, la timpi care au variat între 1 şi 3 ore. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru o temperatură de 35°C şi un timp de 1,5 ore.

II.1.1. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA N - [4 - (2 – HIDROXI – ETILSULFONIL) - FENIL] – ACETAMIDEI (1)

Pentru realizarea reacției de hidroxietilare a sării de sodiu a acidului 4-acetilamino-benzensulfinic s-a adoptat următorul mod de lucru general: într-un balon de reacție cu 4 gâturi prevăzut cu agitator ancoră, termometru, pâlnie de picurare, baie de încălzire şi răcire, s-a introdus soluția apoasă a sării de sodiu a acidului 4- acetilamino-benzensulfinic liberă de impurități, iar sub agitare la un anumit pH s-a introdus 1-clor-2-hidroxi-etanul într-un anumit raport molar sulfit de sodiu: halohidrină şi într-un anumit timp; masa de reacție s-a încălzit la o anumită temperatură cu menținere un anumit timp la o anumită valoare a pH-ului reglată prin adăugare de soluție apoasă de hidroxid de sodiu 10%. După terminarea hidroxietilării masa de reacție s-a răcit la o anumită temperatură într-un anumit timp pentru precipitarea N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei. Produsul hidroxietilat s-a izolat din masa de reacție prin filtrare în timp de 15-20 minute, s-a esorat corespunzător, nefiind indicată spălarea lui din cauza solubilității foarte mari a produsului în apă.

Parametrii variați pentru care s-au desemnat valorile lor optime au fost:

- *raportul molar 4-acetilamino-benzensulfinat de sodiu: 1-clor-2-hidroxi-etan;*
- *pH-ul necesar realizării reacției de hidroxietilare;*
- *timpul de adăugare al 1-clor-2-hidroxi-etanului;*
- *temperatura şi timpul de reacție;*
- *timpul şi temperatura de precipitare a N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei.*

În urma cercetărilor efectuate au fost stabiliți următorii parametri optimi care asigură realizarea reacției de hidroxietilare cu o conversie de 99% şi a unui randament de 90%:

În ce priveşte raportul molar 4-acetilamino-benzensulfinat de sodiu: 1-clor-2-hidroxi-etan, acesta s-a variat în limitele 1:1 la 1:3,5. Raportul molar optim stabilit a fost de 1;2,4.

Un parametru determinant pentru desfăşurarea reacției de hidroxietilare îl constituie valoarea pH-ului, care s-a variat în limitele 6-9. În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit ca optim un interval de pH situat între 6,5-7,5, care a asigurat cea mai bună viteză de reacție corelată cu o conversie maximă şi cu diminuarea reacțiilor concurente de hidroliză a 1-clor-2-hidroxi-etanului şi de dezacetilare a N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei.

Timpul de adăugare al halohidrinei la pH 6,5 s-a variat în limitele 15 minute la 1,5 ore, stabilindu-se ca optim un timp de 45 minute, perioadă în care valoarea pH-ului se menține constantă.

Pentru perfectarea reacției de hidroxietilare s-a lucrat într-un domeniu de temperatură cuprins între 50 şi 98°C (reflux minim) corelat cu urmărirea conversiei pentru timpi de reacție care au fost variați între 6 şi 20 ore. S-a stabilit următoarea secvență optimă a modului de lucru: încălzirea masei de reacție la 70°C cu menținere la această temperatură un timp de 2 ore, perioadă în care pH-ul începe să scadă, deci necesită corectare urmată de încălzire la reflux (96-98°C), cu menținere timp de 8 ore. Prelungirea timpului de reacție peste această valoare nu conduce la creşteri semnificative ale conversiei.

În vederea precipitării N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei, masa de reacţie s-a răcit în intervalul de temperatură 15-25°C cu menţinere 15-300 minute. Optimă s-a dovedit o temperatură de răcire de 20°C pentru un timp de cca. 2 ore.

II.1.2. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA ESTERULUI MONOSULFURIC AL 2 - (4 – AMINO – BENZENSULFONIL)-ETANOLULUI (2)

Realizarea reacţiei de hidroliză-sulfatare a N-[4-(2–hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei a urmat modul de lucru de mai jos: într-un balon cu patru gâturi prevăzut cu agitator ancoră, pâlnie de picurare, refrigerent descendent conectat la vid, baie de încălzire-răcire s-a introdus toluenul, agentul tensioactiv într-o anumită concentraţie faţă de masa de reacţie, acidul sulfuric la un anumit raport molar faţă de N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamida şi sub agitare la temperatura de 20°C s-a adăugat produsul hidroxietilat într-o anumită concentraţie faţă de masa de reacţie şi într-un anumit timp; masa de reacţie s-a agitat pentru omogenizare şi dispersare la temperatura 25-35°C un anumit timp, după care s-a încălzit la o anumită temperatură şi la o anumită presiune remanentă când s-a început distilarea apei şi a acidului acetic. Treptat se ridică temperatura masei de reacţie pe un anumit interval şi într-un anumit timp cu continuarea distilării unui amestec de toluen-apă-acid acetic, toluenul fiind recirculat pentru menţinerea concentraţiei constante a reactanţilor în sistem şi realizarea sulfatării.

În conformitate cu modul de lucru general au fost variaţi următorii parametri:

- *raportul molar N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamida: acid sulfuric;*
- *concentraţia N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei în masa de reacţie;*
- *tipul agentului tensioactiv şi cantitatea utilizată;*
- *timpul de adăugare şi de dispersare a N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei în masa de reacţie;*
- *temperatura şi presiunea remanentă în timpul realizării reacţiilor de hidroliză-sulfatare;*
- *timpul de reacţie.*

În urma cercetărilor efectuate au fost stabiliţi parametrii optimi care asigură realizarea unei conversii de 99,5% a N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei.

În ce priveşte raportul molar N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamida: acid sulfuric, acesta s-a variat în limitele 1:(1,1-1,5). La raportul molar minim produsul are o tendinţă pronunţată de aglomerare şi decantare cu obţinerea de produse răşinoase greu prelucrabile în continuare. La raport molar maxim se produce o trecere a aminei rezultate în sulfat de amină solubilă, fapt ce contribuie la diminuarea randamentului. Optim s-a determinat raportul molar de 1:1,5.

Referitor la concentraţia N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei în masa de reacţie aceasta s-a variat în limitele 10-30%. La concentraţia maximă produsul hidrolizat se aglomerează cu tendinţa de rezinificare. S-a stabilit ca optimă concentraţia de 19,5%.

Pentru realizarea în bune condiţii a reacţiilor de hidroliză-sulfatare şi ţinând seama de heterogenitatea sistemului care are o tendinţă permanentă de stratificare a fost necesară găsirea unui agent tensioactiv care să menţină dispersat produsul de reacţie. Agenţii testaţi au fost nonilfenoli polietoxilaţi cu diferite grade de etoxilare şi alcooli graşi sulfataţi. Cele mai bune rezultate s-au obţinut în cazul nonilfenolului polietoxilat (n=6), utilizat la o concentraţie de 1,2% faţă de masa de reacţie.

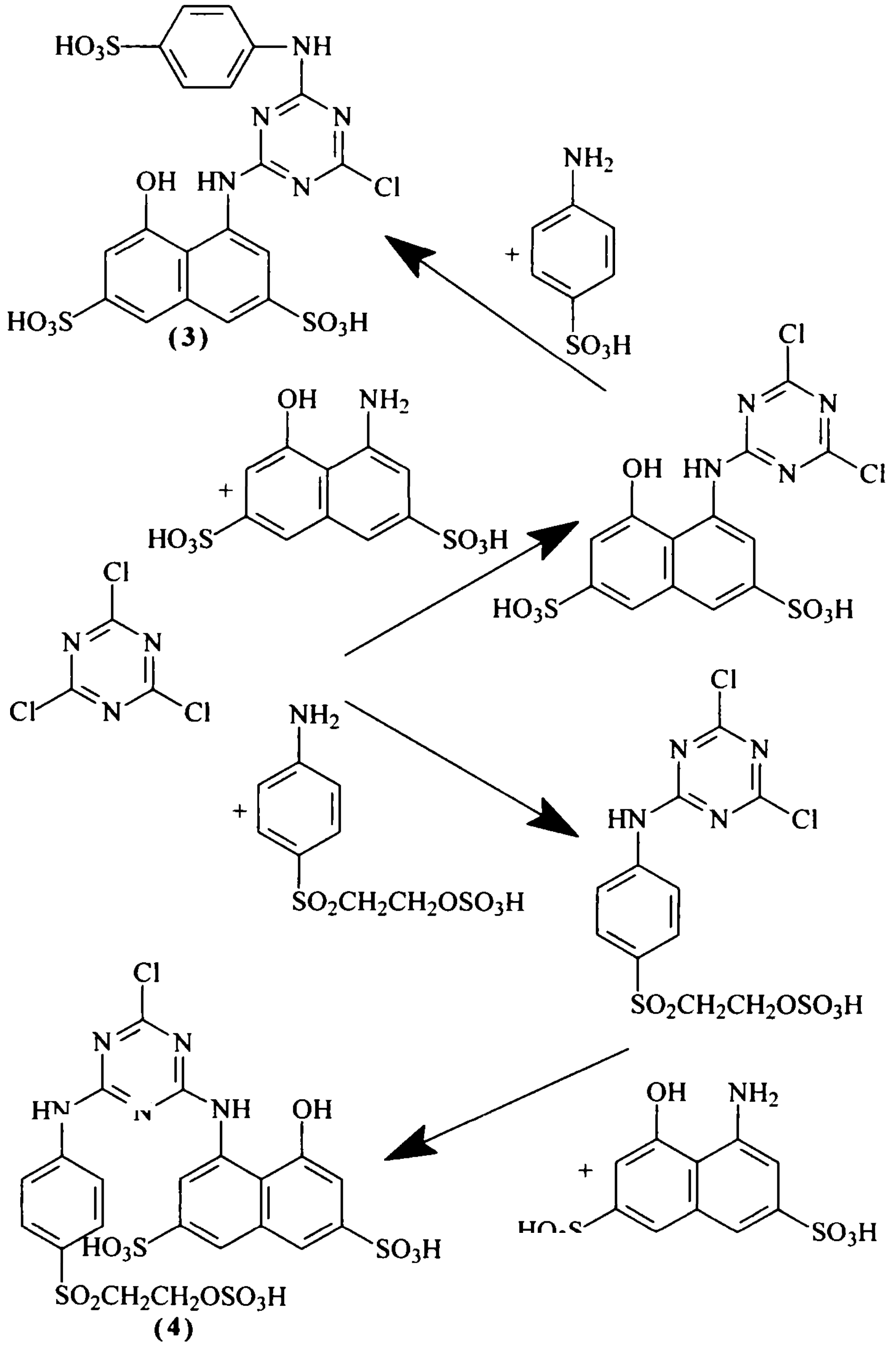
Timpul de adăugare al N-[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidei s-a variat în limitele 0,5-2,5 ore, cele mai bune rezultate obţinându-se la un timp de 1 oră. Pentru realizarea unei bune dispersări, masa de reacţie s-a menţinut sub agitare timp de o oră la o temperatură de 35°C.

Pentru realizarea reacţiei de sulfatare în bune condiţiuni distilarea apei s-a realizat la o presiune de 250-400 mm Hg şi o temperatură de 50-70°C, cel mai avantajos dovedindu-se a fi conducerea reacţiei la 250 mm Hg şi o temperatură de 50°C, după care temperatura se creşte treptat la 95°C cu menţinere 3,5 ore.

Prelucrarea finală a intermediarului a constat în răcirea masei de reacţie, îndepărtarea toluenului, urmele de solvent eliminându-se azeotrop cu apă, iar produsul se separă prin filtrare din mediu apos şi se usucă la o temperatură de 40-50°C. Randamentul pe faza de hidroliză-sulfatare a fost de 70%.

SINTEZA INTERMEDIARILOR CU GRUPA REACTIVA MONOCLORTRIAZINICA

S-a obtinut monosubstituirea unui atom de clor cu o amina aromatica primara (condensarea I) in acelasi mediu de reactie fara izolarea produsilor de condensare s-a trecut la condensarea II cu o alta amina aromatica primara. Sfarsitul condensarii I s-a controlat prin cromatografie in strat subtire.



Schema II.2 Sinteza intermediarilor cu grupă reactivă monoclortriazinică

II.1.3. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA SĂRII TRISODICE A ACIDULUI 4-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-5-HIDROXI-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (3)

Realizarea reacţiei de condensare a 1,3,5-triclor-triazinei cu acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic şi acid 1-amino-benzen-4-sulfonic s-a realizat conform metodei clasice de substitutie a primului atom de clor din molecula 1,3,5-triclortriazinei cu o amina primara la temperatura scazuta (condensarea I) si apoi substituirea celui de-al doilea atom de clor la o temperatura mai ridicata (condensarea II). Peste un amestec de apa si gheata se picura o soluţie de 1,3,5-triclor-triazină dizolvată în metiletilcetonă, într-un anumit timp şi la un anumit raport molar; peste suspensia obţinută se adaugă într-un anumit timp şi la un anumit raport molar, păstrându-se o anumită temperatură, o soluţie ce conţine sarea disodică a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, condensarea având loc într-un anumit timp şi la un anumit pH; după prima condensare peste masa de reacţie se adaugă într-un anumit timp, la o anumită temperatură şi un anumit pH, o soluţie de acid 1-amino-benzen-4-sulfonic, condensarea a II-a, perfectându-se la o anume temperatură şi un anumit pH menţinut cu o soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu 10%. Sfarsitul reactiilor a fost controlat cromatografic.

În conformitate cu modul de lucru general au fost variaţi următorii parametri:

- *timpul de precipitare şi concentraţia finală a 1,3,5-triclor-triazinei în masa de reacţie;*
- *raportul molar 1,3,5-triclor-triazină: acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic;*
- *timpul de adăugare a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic;*
- *temperatura şi pH-ul la prima condensare;*
- *raportul molar intermediar de la prima condensare: acid 1-amino-benzen-4-sulfonic;*
- *temperatura şi pH-ul la a 2-a condensare.*

În ceea ce priveşte timpul şi concentraţia finală a 1,3,5-triclor-triazinei în masa de reacţie, s-au făcut variaţii de la 0,5 la 2 ore, respectiv o concentraţie cuprinsă între 1 şi 10%. Cele mai bune rezultate în ceea ce priveşte dispersarea corespunzătoare a 1,3,5-triclor-triazinei în apă se obţin pentru un timp de 0,5 ore şi o concentraţie de cca. 3%. La concentraţii mai mari se produc aglomerări care au ca rezultat prelungirea timpului de condensare şi obţinerea unor produşi de hidroliză ai 1,3,5-triclor-triazinei.

Raportul molar 1,3,5-triclor-triazină: acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a fost variat în limitele (1-1,2):1, un consum total şi într-un timp relativ convenabil al acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic realizându-se la un raport optim 1,06:1. Se observă că se preferă consumul total al acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic care este componentă de cuplare ce ar impurifica coloranţii reactivi care urmează a fi obţinuţi, cu coloranţi paraziţi de altă nuanţă, fără grupe reactive şi cu rezistenţe tinctoriale evident mai scăzute.

Timpul de adăugare al acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a fost variat în limitele 0,5-2 ore, stabilindu-se în urma experimentărilor că un timp scurt de adăugare de 0,5 ore este suficient pentru a realiza condiţiile de condensare fără obţinerea unor produşi de hidroliză ai 1,3,5-triclor-triazinei.

Temperatura şi pH-ul la prima condensare au fost variate în limitele 0-20°C, respectiv pH=5-8, observându-se că menţinerea temperaturii la valori joase (0-5°C) asigură o viteză de reacţie convenabilă în paralel cu reducerea reacţiilor concurente de hidroliză, iar pH-ul optim pentru desfăşurarea condensării se situează în intervalul 5,5-6,5 din aceleaşi considerente.

Raportul molar dintre intermediarul obţinut la prima condensare şi acidul 1-amino-benzen-4-sulfonic a fost variat în limitele (1-1,1):1. In urma experimentărilor s-a stabilit un raport molar optim de 1,01:1, care asigură transformarea rapidă şi totală a acidului 1-amino-benzen-4-sulfonic.

Temperatura şi pH-ul la a 2-a condensare au fost variate în limitele 30-60°C, respectiv pH=5-8, observându-se că menţinerea temperaturii la o valoare de 50°C şi a pH-ului în domeniul 5,5-6,5 conduce la o conversie totală a acidului 1-amino-benzen-4-sulfonic şi limitarea reacţiilor de hidroliză concurente. Este de menţionat faptul că asigurarea în final a unui pH=6,5 asigură menţinerea stabilităţii compusului monoclortriazinic în mediu apos pentru utilizare la reacţii de cuplare fără o prealabilă izolare.

Randamentul total la obţinerea sării trisodice a acidului 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a fost de 93%.

In sinteza colorantilor reactivi heterofunctionali a fost folosita sarea trisodica ca atare. In vederea analizei, o parte a fost transformata in acid si purificata cromatografic.

II.1.4. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA SĂRII TRISODICE A ACIDULUI 4-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-5-HIDROXI-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC

Realizarea reacţiei de condensare a 1,3,5-triclor-triazinei cu ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului şi acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a urmărit modul de lucru general: într-un balon cu patru gâturi prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, baie de încălzire-răcire s-a încărcat un amestec de apă şi gheaţă peste care se adauga o soluţie de 1,3,5-triclor-triazină dizolvată în metiletilcetonă, într-un anumit timp şi la un anumit raport; peste suspensia obţinută se adaugă într-un anumit timp şi la un anumit raport molar, păstrându-se o anumită temperatură, o soluţie ce conţine esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului, condensarea având loc într-un anumit timp şi la un anumit pH; după prima condensare, peste masa de reacţie se adaugă într-un anumit timp, la o anumită temperatură şi un anumit pH, o soluţie de acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, condensarea a II-a perfectându-se la o anume temperatură şi un anumit pH menţinut cu o soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu 10%.

În conformitate cu modul de lucru general au fost variaţi următorii parametri:

- *timpul de precipitare şi concentraţia finală a 1,3,5-triclor-triazinei în masa de reacţie;*
- *raportul molar 1,3,5-triclor-triazină: ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzen-sulfonil) etanolului;*
- *timpul de adăugare a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului;*
- *temperatura şi pH-ul la prima condensare;*
- *raportul molar intermediar de la prima condensare: acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic;*
- *temperatura şi pH-ul la a 2-a condensare.*

În ceea ce priveşte timpul şi concentraţia finală a 1,3,5-triclor-triazinei în masa de reacţie, s-au făcut variaţii de la 0,5 la 2 ore, respectiv o concentraţie cuprinsă între 1 şi 10%. Cele mai bune rezultate în ceea ce priveşte dispersarea corespunzătoare a 1,3,5-triclor-triazinei în apă se obţin pentru un timp de 0,5 ore şi o concentraţie de cca. 3%. La concentraţii mai mari se produc aglomerări care au ca rezultat prelungirea timpului de condensare şi obţinerea unor produşi de hidroliză ai 1,3,5-triclor-triazinei.

Raportul molar 1,3,5-triclor-triazină: ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului a fost variat în limitele (1-1,2):1, un consum total şi într-un timp relativ convenabil al

esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului realizându-se la un raport optim 1,12:1.

Timpul de adăugare al esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului a fost variat în limitele 0,5-2 ore, stabilindu-se în urma experimentărilor că un timp scurt de adăugare de 0,5 ore este suficient pentru a realiza condiţiile de condensare fără obţinerea unor produşi de hidroliză ai 1,3,5-triclor-triazinei.

Temperatura şi pH-ul la prima condensare au fost variate în limitele 0-20°C, respectiv pH=4-7, observându-se că menţinerea temperaturii la valori cuprinse în intervalul 10-15°C asigură o viteză de reacţie convenabilă în paralel cu reducerea reacţiilor concurente de hidroliză atât ale halogenoderivatului, cât şi ale esterului, iar pH-ul optim pentru desfăşurarea condensării se situează în intervalul 4-4,5 din aceleaşi considerente.

Raportul molar dintre intermediarul obţinut la prima condensare şi acidul 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a fost variat în limitele (1-1,1):1, în urma experimentărilor rezultând un raport molar optim de 1,01:1 care asigură transformarea rapidă şi totală a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic.

Temperatura şi pH-ul la a 2-a condensare au fost variate în limitele 30-60°C, respectiv pH=5-8, observându-se că menţinerea temperaturii la o valoare de 60°C şi a pH-ului în domeniul 5,5-6 conduce la o conversie totală a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic şi limitarea reacţiilor de hidroliză concurente. Este de menţionat faptul că asigurarea în final a unui pH=6 asigură menţinerea stabilităţii compusului monoclortriazino-sulfato-etilsulfonic în mediu apos pentru utilizare la reacţii de cuplare fără o prealabilă izolare.

Randamentul total la obţinerea sării trisodice a acidului 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin- 2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a fost de 90%.

Analizând spectrele de absorbţie în ultraviolet se constată că toţi compuşii sintetizaţi prezintă benzi caracteristice etilenice (E) şi nucleului benzenic (B) datorate unor tranziţii π-π^*, precum şi benzi conjugate (K) şi de tip radicalic (R) datorate prezenţei în moleculă a heteroatomilor (azot,sulf) care posedă perechi de electroni neparticipanţi. Analizând coeficienţii molari şi poziţia maximelor de absorbţie, pentru toate substanţele prezentate, se constată că maximele de absorbţie corespund suprapunerii unor tranziţii permise de tip π-π^* având coeficienţi molari de absorbţie mari, cu tranziţii interzise de tip n-π^* cu coeficienţi molari de absorbţie mici. Prezenţa grupei amino cu efecte (-I, +M) grefată pe nucleul benzenic în cazul compusului (2) are loc o poziţionare a maximului de absorbţie la $\lambda_{max.}$=266 nm ce se poate datora şi contribuţiei unei tranziţii electronice cu transfer de sarcină de la grupa amino ca donor la inelul benzenic ca acceptor. În cazul compusului cu grupă amino acetilată poziţia maximului de absorbţie se deplasează hipsocrom cu 4 nm şi hipocrom lg ε=4,249 faţă de lg ε=4,423 înregistrat în cazul compusului (2).

Tabelul II.1.1. Rezultatele spectroscopiei de absorbţie UV a compusilor (1-4)

Nr. compus	**1**	**2**	**3**	**4**
Masa moleculară	243,28	281,31	603,99	712,11
c x 10^5 (mol/l)	6,577	5,688	1,848	2,595
$\lambda_{max.}$ (nm)	202 / 262	207 / 266	242 / 270 / 325 / 339	243 / 285 / 324 / 340
lg $\varepsilon_{max.}$	4,136/ 4,249	4,354 / 4,423	4,636 / 4,324 / 4,195 / 4,131	4,549 / 4,309 / 3,946 / 3,864

Analiza datelor spectrale prezentate pune în evidenţă rolul de componentă separatoare a restului triazinic astfel că în spectru apar mai multe benzi de absorbţie care într-o primă aproximare sunt cele etilenice şi din benzenul disubstituit situate la λ=242-243 nm, respectiv

λ=270-285 nm şi benzile caracteristice din restul naftalenic substituit situate la λ=324-325 nm, respectiv λ=339-340 nm şi care prezintă coeficienţi molari de absorbţie mai mici (benzi α). Este evident că situarea maximului de absorbţie în cazul compuşilor (3) şi (4) la λ=242-243 nm şi coeficienţii molari de absorbţie mari înregistraţi pentru maximul de absorbţie conduc la concluzia că o contribuţie însemnată la această bandă o are şi banda β din restul naftalenic care în mod normal se situează la lungimi de undă mici şi are coeficienţi molari de absorbţie mari.

Puritatea compuşilor sintetizaţi şi controlul pe parcursul sintezei s-a efectuat prin cromatografie pe strat subţire, în acest sens pentru fiecare compus în parte stabilindu-se fazele fixe şi mobile şi determinându-se metoda de developare specifică.

Tabelul II.1.2 Valorile R_f pentru intermediarii sintetizaţi

Nr. compus	1	2	3	4
R_f	0,7	0,25	0,47	0,36

Astfel în cazul compuşilor (1) şi (2) s-a stabilit ca metodă de separare optimă, metoda cromatografica ascendentă pe plăci de sticlă având ca fază staţionară Silicagel 60G (Merck) şi utilizând ca fază mobilă un amestec format din: 1-propanol:apă:cloroform:acid acetic în raport 80:4:16:4 (vol./vol.). Solubilizarea probelor s-a făcut într-un amestec de amoniac 25%: apă=1:1 (vol./vol.) la o concentraţie de 1%, iar aplicarea soluţiilor de analizat s-a făcut la nivelul de 2 μl, placa fiind activată 30 min. la 110°C. Punerea în evidenţă a compuşilor se face prin stropire cu un amestec 1:1 (vol./vol.) constituit dintr-o soluţie apoasă de iodură de potasiu 1% şi o soluţie 3% de amidon, culoarea rezultată fiind mov în ambele cazuri.

În cazul compuşilor (3) şi (4) a fost stabilită utilizarea ca faza mobila a unui amestec format din: 1-butanol:acetonă:apă:amoniac 25% în raport 2:4:1:3 (vol./vol.). Solubilizarea probelor s-a făcut în apă la o concentraţie de 1%, iar cantitatea spotulată a fost de 3 μl. Developarea se realizează prin reacţie cu sare de diazoniu a 4-nitroanilinei, culoarea rezultată fiind roşie în ambele cazuri. Valorile R_f pentru toţi compuşii studiaţi sunt prezentate tabelat. Obţinerea compuşilor unitari, dupa neutralizarea sarurilor de sodiu, a reclamat separarea prin cromatografie pe coloană utilizând ca fază staţionară Silicagel 60G Merck sau Celuloză Merck, iar ca faze mobile aceleaşi amestecuri utilizate la cromatografia pe strat subţire.

Tabelul II.1.3 Rezultatele analizei elementale

Nr. com-pus	Formula brută	Masa moleculară	Analiza elementală (%)								p.t. (^{0}C)
			C		H		N		S		
			Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	
1	$C_{10}H_{13}N_4O_4S$	243,28	49,37	48,87	5,39	5,12	5,76	5,52	13,18	13,31	183
2	$C_8H_{11}NO_6S_2$	281,31	34,16	33,95	3,94	3,78	4,98	4,75	22,80	22,93	275 d
3	$C_{19}H_{14}ClN_5O_{10}S_3$	603,99	37,78	37,46	2,34	2,09	11,60	11,43	15,93	16,05	301 d
4	$C_{21}H_{18}ClN_5O_{13}S_4$	712,11	35,42	35,09	2,55	2,31	9,83	9,61	18,01	18,27	289 d

Conţinutul în carbon, hidrogen şi azot s-a determinat cu un analizor Carlo-Erba M 1106, iar conţinutul în sulf prin combustie Schoniger. Analiza elementala pe produsele purificate prin metoda descrisă în partea experimentală, a confirmat caracterul compuşilor sintetizaţi.

În ceea ce priveşte spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu efectuate în pastilă de bromură de potasiu pentru compuşii intermediari sintetizaţi pot fi identificate benzile caracteristice elementelor structurale de bază ale acestor compuşi.

Tabelul II.1.4 Rezultatele spectroscopiei de absorbţie IR pentru compusii (1-4)

Nr. compus	Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi
1	3235f.i., 3160i, 3095f.i., 3050f.i., 2922s, 2855s, 1910s, 1672f.i., 1610i, 1595f.i., 1535f.i., 1495s, 1443s, 1400f.i., 1372f.i., 1325i, 1310i, 1292f.i., 1270f.i., 1235s, 1174m, 1138f.i., 1075f.i., 1010m, 965s, 952m, 839f.i., 795m, 742f.i., 683i, 628s, 590i, 542i, 528i, 510f.i., 468f.i.
2	3340i, 3270f.i., 2965f.i., 2910f.i., 2620f.i., 1930s, 1600f.i., 1565f.i., 1510i, 1497f.i., 1450i, 1425i, 1390i, 1320f.i., 1300f.i., 1258f.i., 1190f.i., 1148f.i., 1090f.i., 1070f.i., 1045f.i., 1020s, 990f.i., 960f.i., 870f.i., 835m, 765f.i., 730f.i., 700f.i., 631f.i., 615s, 590i, 558f.i., 520i, 500f.i., 450i, 425s, 405s
3	3440f.i., 3362f.i., 1615f.i., 1570f.i., 1552f.i., 1491f.i., 1417f.i., 1395f.i., 1370f.i., 1320i, 1290s, 1210i, 1180f.i., 1120m, 1110m, 1030f.i., 1000m, 972s, 915s, 875s, 822m, 783m, 705s, 665i, 610i, 560i, 520i, 480i, 455i, 435i
4	3450f.i., 2910s, 2820s, 1725i, 1615f.i., 1553f.i., 1530f.i., 1500s, 1480s, 1395f.i., 1310m, 1255 f.i., 1220f.i., 1180f.i., 1135f.i., 1100s, 1055f.i., 1035f.i., 1020i, 920s, 880s, 835m, 785m, 743m, 720m, 662i, 615i, 568i, 525i, 505i, 480i, 456i, 432i

În spectrul de absorbţie în domeniul infraroşu, vibraţia de întindere a grupei hidroxil este identificată uşor ca bandă largă spre deosebire de cea a grupei amino care este relativ îngustă. În afara compusului 3 care prezintă benzile caracteristice vibraţiei de întindere a grupei amino primară situate la 3340 cm^{-1} pentru vibraţia asimetrică şi 3270 cm^{-1} pentru vibraţia simetrică în ceilalţi compuşi din cauza prezentei grupei amino secundare şi în acelaşi timp a grupei hidroxil apar benzi largi corespunzătoare vibraţiei de întindere a grupei hidroxil (ν_{OH}) care se suprapun cu benzile vibraţiilor de întindere ale grupei amino secundare din legăturile restului triazinic şi cu benzile vibraţiei de valenţă a atomilor de hidrogen aromatici. Benzile combinate astfel apărute se situează la 3362-3450 cm^{-1}.

Vibraţiile de întindere ale grupelor metilenice din grupa sulfoxietilsulfonică pentru compuşii (1),(2) şi (4) se regăsesc în domeniul 3050-2620 cm^{-1} şi sunt foarte slabe ca intensitate.

Se remarcă în cazul compusului 1 prezenţa unei vibraţii de valenţă caracteristică grupei carbonil din restul acetilamino foarte intensă situată la 1672 cm^{-1}.

În cazul tuturor compuşilor investigaţi banda largă şi foarte intensă situată la 1600-1615 cm^{-1} corespunde suprapunerii benzilor vibraţiilor scheletului inelelor aromatice izolate şi condensate, iar în cazul compusului 1 cu vibraţiile asimetrice ale legăturii carbonilice din restul acetilamino.

Banda foarte largă şi intensă situată în zona 1180-1200 cm^{-1} şi prezentă în spectrele IR ale compuşilor (2-4) rezultă prin suprapunerea mai multor vibraţii, contribuţia majoritară fiind dată de vibraţia de valenţă asimetrică a grupelor sulfonice şi de asemenea de vibraţia de valenţă a grupei fenolice ($\nu_{C\text{-}OH}$) în cazul compuşilor (3) şi (4).

În spectre se identifică cu uşurinţă şi vibraţiile asimetrice ale sulfonei în cazul compuşilor (1),(2) şi (4) situate la 1370-1395 cm^{-1}, respectiv vibraţiile simetrice situate la 1135-1180 cm^{-1}.

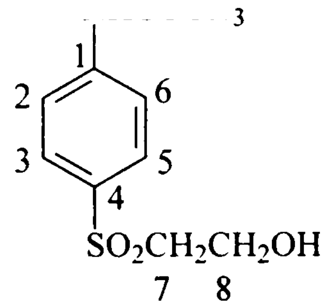
Spectrele de absorbţie în infraroşu mai prezintă ca elemente caracteristice vibraţia de schelet caracteristică arenelor disubstituite situată la 822-839 cm^{-1}.

Caracteristic elementelor structurale de tipul inelelor aromatice condensate, precum şi restului triazinic sunt vibraţiile de valenţă ($\nu_{C=C}$, $\nu_{C\text{-}N}$) de la 1530-1570 cm^{-1}, respectiv 1395-1417 şi 1450-1497 cm^{-1}. Benzile caracteristice vibraţiei de deformaţie în afara planului (γ_{CH}) şi dependente de tipul de substituţie se situează la 742-765 cm^{-1}.

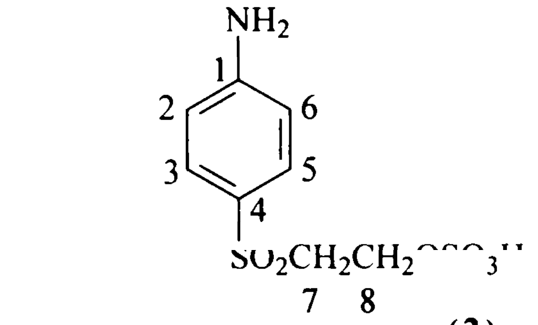
Atribuirile corecte ale deplasărilor chimice ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN au fost obţinute prin experimente HH COSY, de cuplare ^{1}H-^{1}H, APT şi (2D) HETCOR. Deplasările chimice în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi şi variaţia acestora în funcţie de substituenţii grefaţi susţin structurile propuse pentru compuşii studiaţi.

Pentru structura componentelor de cuplare în cazul compuşilor (1-4), conform informaţiilor furnizate de spectrul COSY (Homonuclear Correlation) se stabileşte poziţia protonilor confirmându-se influenţa diferiţilor substituenţi existenţi asupra deplasării la care se regăsesc aceştia.

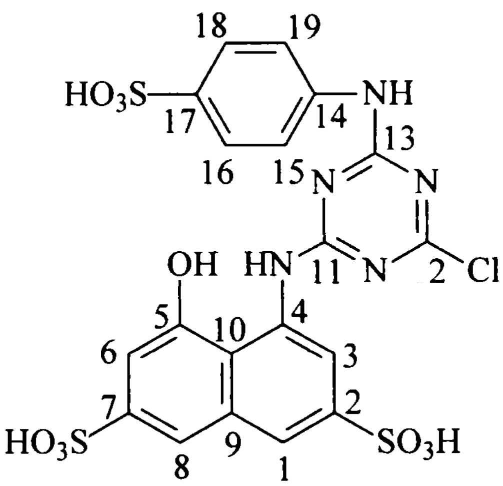
Schema II.3 Localizarea atomilor pentru spectrele ^{1}H şi ^{13}C-RMN



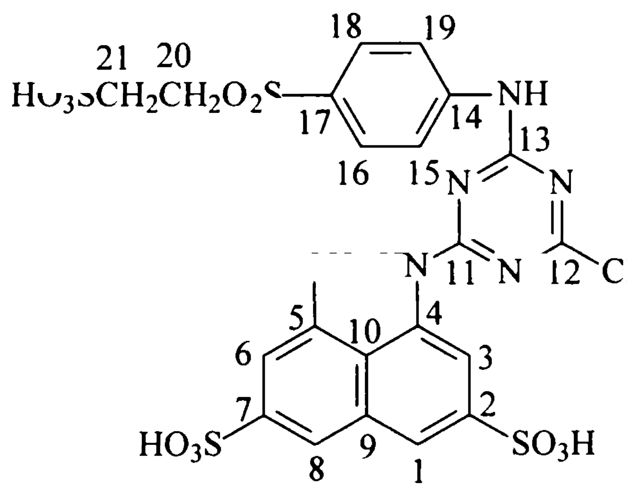
(1)



(2)



(3)



(4)

Tabel II.1.5 Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN a compusilor (1-4)

Nr. compus	^{1}H-RMN ($(CD_3)_2SO$) – (ppm)
1	NH – 10,47 (s); OH – 4,89 (t) J_o=5,80 Hz; CH_3 – 2,09 (s); H-7 – 3,37 (t) J_o=6,22 Hz; H-8 – 3,63 (t) J_o=6,22 Hz; H-2,H-3,H-5,H-6 – 7,80 (coalescent)
2	NH_2 – 5,06 (s); H-7 – 3,45 (t) J_o=7,10 Hz; H-8 – 3,87 (t) J_o=7,10 Hz; H-2,H-6 – 6,80 (d) J_o=8,40 Hz, J_m=1,40 Hz; H-3,H-5 – 7,55 (d) J_o=8,40 Hz, J_m=1,40 Hz
3	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH – 9,20 (s); H-1 – 8,12 (s); H-8 – 8,24 (s); H-3, H-6 – 7,18 (s); H-15, H-16, H-18, H-19 - 7,40-7,90 (m)
4	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH – 9,20 (s); H-1 – 7,98 (s); H-8 – 8,05 (s); H-3, H-6 – 7,20 (s); H-15, H-16, H-18, H-19 - 7,60-7,90 (m)

În spectrul ^{1}H-RMN protonii din restul cu structură naftalenică din compuşii (3) şi (4) sunt singleţi puternic dezecranaţi de vecinătatea grupelor sulfonice ei situându-se la o valoare a deplasării chimice δ=7,98-8,24 ppm în timp ce protonii H-3 şi H-6 situaţi în vecinătatea grupelor amino, respectiv hidroxil sunt singleţi mai ecranaţi situaţi la o valoare a deplasării δ=7,20 ppm(anexa II).

Protonii aromatici din resturile benzenice se situează pentru toți compușii în intervalul 7,40-7,90 ppm. Se remarca prezența protonului grupei amino situat ca singlet la o valoare δ=4,20 ppm și cel al grupei hidroxil situat tot ca singlet la δ=4,89-5,20 ppm.

Protonii grupei etil din restul etilsulfonic se situează ca tripleți la o valoare a deplasării δ=3,37-3,87 ppm, observându-se o inversare a poziției acestora în spectru în cazul compusului 1 (cu grupă hidroxietilsulfonică în locul grupei sulfoxietilsulfonice) din cauza ecranării produse de aceasta.

Tabel II.1.6 Rezultatele spectrometriei ^{13}C-RMN a compusilor (1-4)

Nr. compus	^{13}C-RMN ($(CD_3)_2SO$) – (ppm)
1	C_1=144,145; C_2=118,695; C_3=129,179; C_4=133,483; C_5=129,179; C_6=118,776; C_7=57,879; C_8=55,129; CH_3=24,195; CO=169,529
2	C_1=150,787; C_2=115,006; C_3=129,923; C_4=132,145; C_5=129,923; C_6=115,006; C_7=55,242; C_8=59,578
3	C_1=115,943; C_2=144,143; C_3=108,121; C_4=135,725; C_5=144,515; C_6=105,801; C_7=142,910; C_8=118,610; C_9=133,111; C_{10}=114,709; C_{11}=180,023; C_{12}=173,409; C_{13}=177,505; C_{14}=150,503; C_{15}=116,404; C_{16}=127,123; C_{17}=133,504; C_{18}=127,123; C_{19}=116,404
4	C_1=115,109; C_2=144,652; C_3=107,323; C_4=135,206; C_5=143,311; C_6=104,635; C_7=142,258; C_8=118,533; C_9=133,804; C_{10}=114,515; C_{11}=180,212; C_{12}=173,002; C_{13}=177,103; C_{14}=151,741; C_{15}=116,143; C_{16}=127,319; C_{17}=128,507; C_{18}=127,319; C_{19}=116,143; C_{20}=54,212; C_{21}=61,214

În ceea ce privește spectrul ^{13}C-RMN pentru compusul (1) se remarcă situarea atomului de carbon legat de restul acetilamino la o valoare a deplasării δ=144,145 ppm mai ecranat decât cel din compusul (2) legat direct de grupa amino primară situat la δ=150,787 ppm. Pentru compușii (3),(4) atomii de carbon C-4 sunt mai ecranați decât C-5, primii situându-se la δ=135,206-135,725 ppm, iar ceilalți la δ=143,311-144,515 ppm.

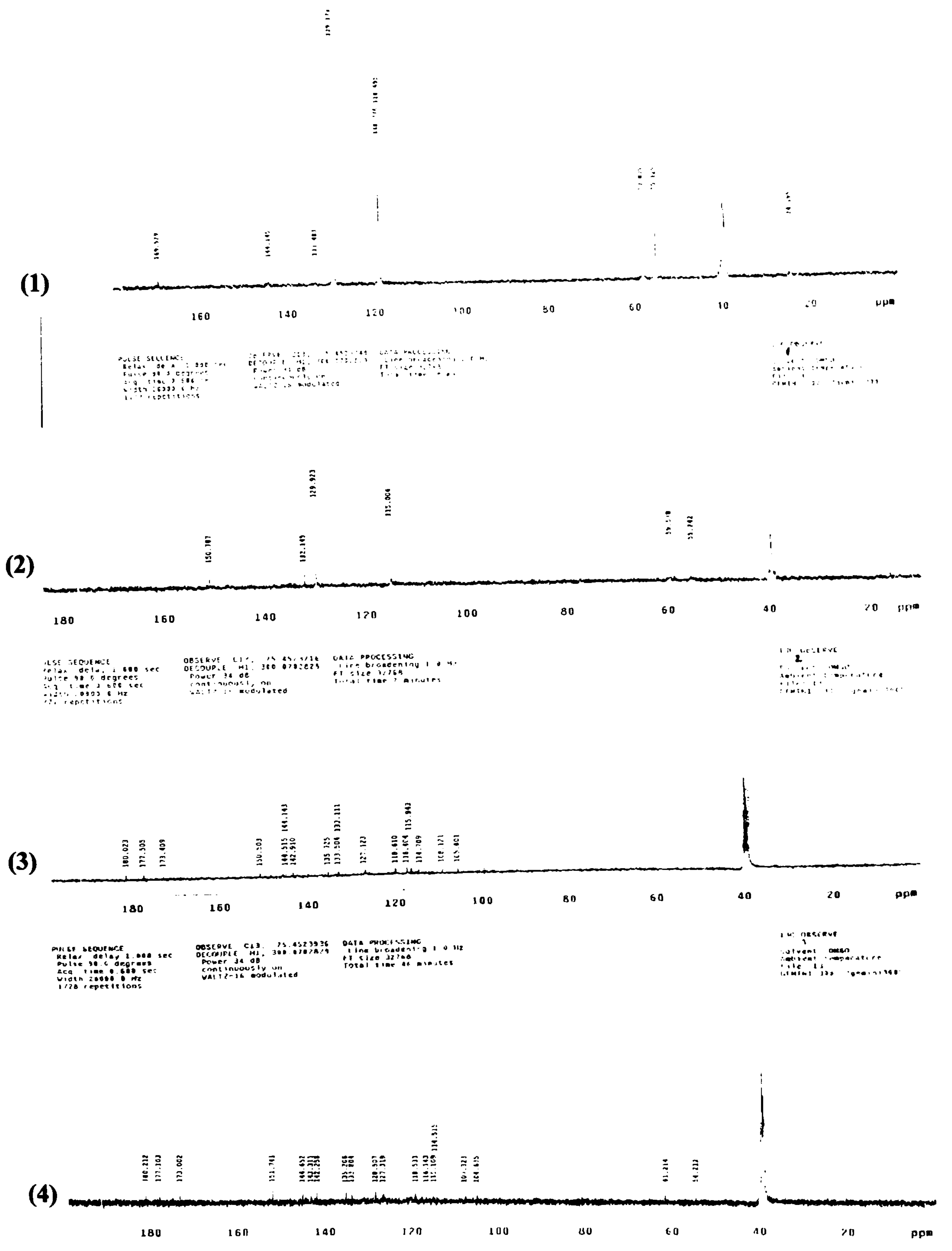
Pentru compușii (3),(4) atomii de carbon din restul triazinic sunt puternic dezecranați ei situându-se la o valoare a deplasării δ=173,002-180,212 ppm. Cel mai dezecranat dintre atomii de carbon din ciclul triazinic este cel legat de restul aminonaftalenic, iar cel mai ecranat este cel legat de atomul de halogen.

În cazul atomilor de carbon legați de grupe sulfonice în restul naftalenic din compușii (3) și (4) aceștia se situează la o valoare a deplasării δ=142,258-144,652 ppm, în timp ce pentru atomul de carbon din restul benzenic legat de grupa etilsulfonă este mai ecranat și se situează la δ=132,145-133,483 ppm.

Pentru compusul (1) atomul de carbon din grupa metil a restului acetilamino se situează la δ=24,195 ppm, iar cel al grupei carbonil la δ=169,529 ppm.

Grupa etilsulfonă are atomi de carbon care se situează la o valoare a deplasării δ=57,879 ppm pentru C-7, respectiv δ=55,129 ppm pentru C-8 în cazul compusului (1), în timp ce pentru compusul 2, δ=55,242 ppm pentru C-7, respectiv δ=59,578 ppm pentru C-8.
În cazul compusului (4) aceeași atomi de carbon ai grupei etilsulfonă din restul benzenic se situează la o valoare δ=54,211 ppm pentru C-20, respectiv δ=61,214 ppm pentru C-21.

Fig. II.1.1. Spectrele ^{13}C-RMN ale compusilor (1-4)



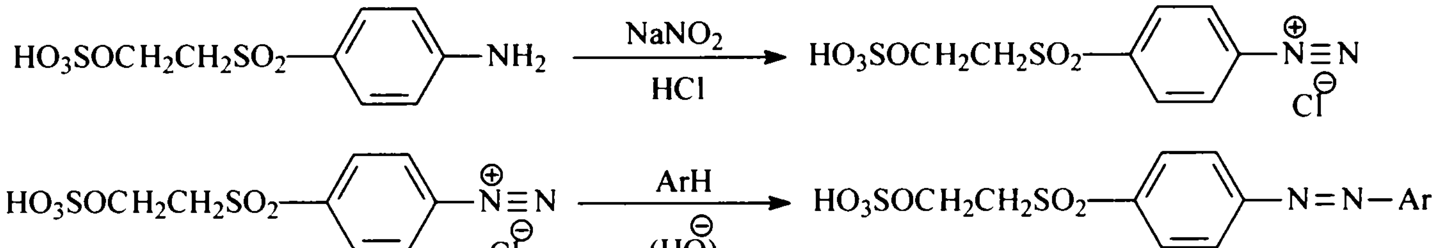
Concluzii

- Metoda de sinteză abordată în cazul obţinerii esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului constă în parcurgerea mai multor etape, condiţiile de lucru stabilite conducând la obţinerea produselor de reacţie cu puritate şi cu randamente bune.
- Compuşii sintetizaţi au fost purificaţi şi caracterizaţi prin analiză elementală, puncte de topire şi spectroscopie UV, IR, ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN.
- Obţinerea sării trisodice a acidului 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic s-a facut prin condensarea 1,3,5-triclor-triazinei cu acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic şi apoi cu acid 1-amino-benzen-4-sulfonic, pentru aceasta stabilindu-se condiţiile optime de reacţie, iar compusul obţinut după izolare şi purificare a fost caracterizat prin analiză elementală, puncte de topire şi spectroscopie UV, IR, ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN confirmându-se formula structurală propusă.
- Obţinerea sării trisodice a acidului 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin- 2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic s-a făcut prin condensarea 1,3,5-triclor-triazinei mai întâi cu esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului, iar apoi cu acidul 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic succesiunea fiind dictată de considerente legate de mersul reacţiei de condensare din cauza solubilităţii diferite a celor două amine, în acest sens fiind stabilite condiţiile optime de operare.
- Fiecare produs obţinut fost izolat pentru caracterizare şi după purificare a fost supus analizei elementale şi analizei prin spectrometrie de absorbţie în domeniul ultraviolet şi în domeniul infraroşu ca şi prin spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară ^{1}H şi ^{13}C-RMN.
- Pentru toţi compuşii studiaţi au fost analizate corelaţii între structura chimică a compuşilor şi comportarea spectrală, evidenţiindu-se particularităţile structurale pentru fiecare caz în parte.

II.2. SINTEZA COLORANŢILOR REACTIVI VINILSULFONICI

S-a urmărit sinteza a 14 coloranţi reactivi vinilsulfonici:

- *Coloranţi reactivi vinilsulfonici monoazoici* (I-VIII)
- *Coloranţi reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip A* (IX-X)
- *Coloranţi reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip B* (XI-XII)
- *Colorati reactiv vinilsulfonic stilbentrisazoic* (XIII)
- *Colorant reactiv vinilsulfonic ftalocianinic* (XIV)

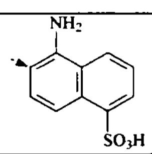
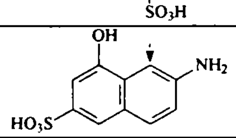
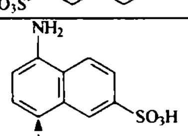
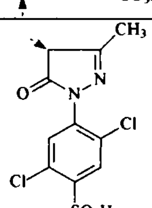
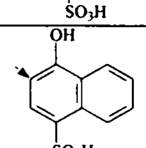
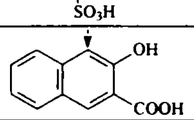
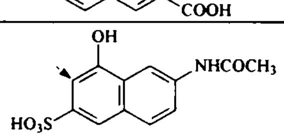


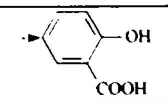
(I-VIII)

Schema II.4. Reacţiile de sinteză ale coloranţilor reactivi vinilsulfonici monoazoici

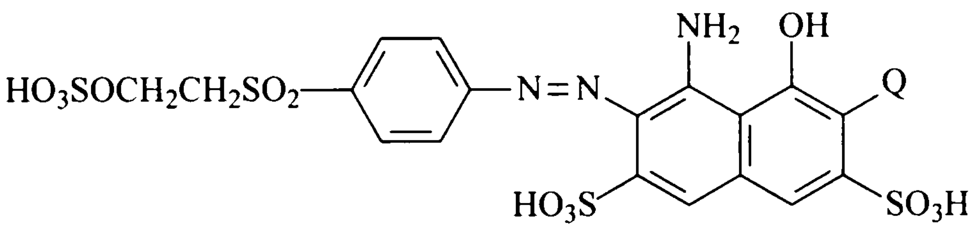
Încercările experimentale pentru obţinerea coloranţilor reactivi vinilsulfonici monoazoici au urmărit stabilirea parametrilor de reacţie pentru: diazotarea esterului mono-sulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului, condiţionarea diferitelor tipuri de cuplante, precum şi desfăşurarea reacţiilor de cuplare.

Tabelul II.2.1 Componentele de cuplare şi condiţiile de lucru pentru obţinerea coloranţilor reactivi vinilsulfonici monoazoici (I-VIII)

Nr. compus	Componenta de cuplare (ArH)	Cantitate cuplantă (g)	Temp. de cuplare (°C)	pH	Timp de reacţie (ore)	Randament (%)	p.t. (°C)
I		4,68	15	6,5-7	2	82	297 (desc.)
II		5,02	20	4	3,5	85	311 (desc.)
III		4,68	15	5	5	96	308 (desc.)
IV		6,78	20	5	2	92	216 (desc.)
V		5,17 (sare de sodiu)	17-20	6,5-7	0,5	98	286 (desc.)
VI		3,95	15	7,5	6	93	237 (desc.)
VII		6,36 (sare de sodiu)	24	4	8	88,5	295 (desc.)

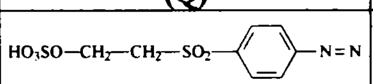
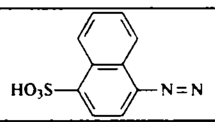
VIII		2,9	10	7	8	94	286 (desc.)

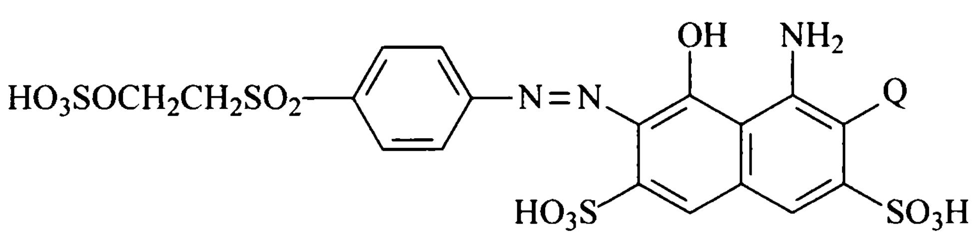
În cazul reacţiei de diazotare a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului parametrii variaţi care influenţează mersul acesteia sunt: concentraţia componentelor în masa de reacţie, raportul molar al reactanţilor, modul de adăugare al reactanţilor, temperatura la care se conduce reacţia, timpul de perfectare a reacţiei. Astfel, reacţia de diazotare a fost condusă în condiţii optime la o concentraţie a esterului în masa de reacţie de 6%, un raport molar amină:acid clorhidric:azotit de sodiu de 1:1,8:1,06, o temperatură de diazotare situată în intervalul 0-5°C, într-un timp de 2,5 h[108-109].



Schema II.5. Formula de structură a coloranţilor reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip A

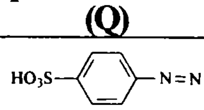
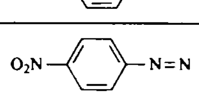
Tabelul II.2.2 Componentele de diazotare şi condiţiile de lucru pentru obţinerea coloranţilor reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip A (IX-X)

Nr. compus	Componenta de diazotare (Q)	Cantitate diazotantă(g)	Temp. de cuplare (°C)	pH	Timp de reacţie (ore)	Randament (%)	p.t. (°C)
IX		5,62	10	6,5-7	1	95	328 (desc.)
X		4,46	10-15	6,5-7	1	93,5	335 (desc.)



Schema II.6. Formula de structură a coloranţilor reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip B

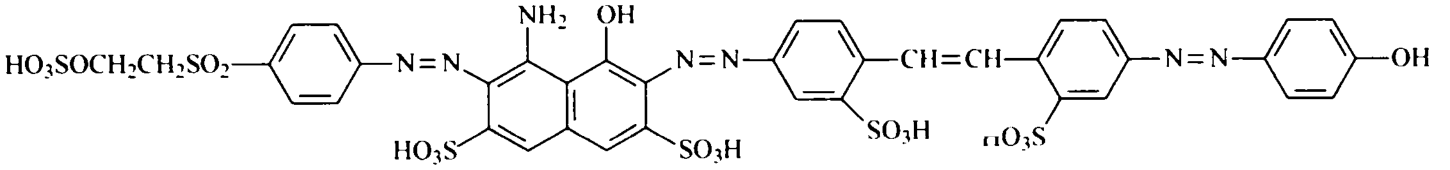
Tabelul II.2.3 Componentele de diazotare şi condiţiile de lucru pentru obţinerea coloranţilor reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip B (XI-XII)

Nr. compus	Componenta de diazotare (Q)	Cantitate diazotantă(g)	Temp. de cuplare (°C)	pH	Timp de reacţie (ore)	Randament (%)	p.t. (°C)
XI		3,5	8-10	4	3	85	314 (desc.)
XII		2,75	8-10	4	2,5	91	287 (desc.)

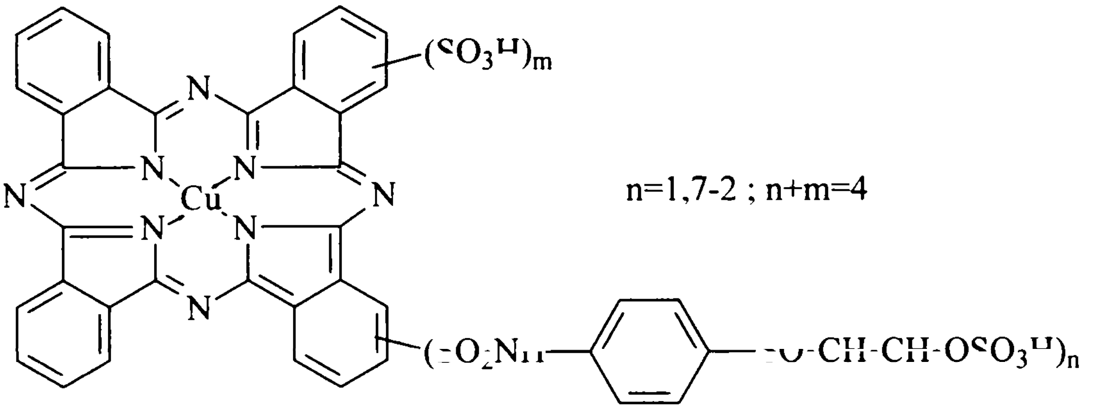
Stabilitatea sării de diazoniu rezultate este destul de bună în mediu de reacţie utilizat, fiind necesară o agitare eficientă pentru evitarea aglomerărilor, fapt care influenţează nefavorabil mersul reacţiei. După diazotare, masa de reacţie se trece la cuplare, care se realizează la temperatură scăzută (10°C) datorită stabilităţii sării de diazoniu pe de o parte şi evitării reacţiei concurente de hidroliză a esterului pe de altă parte[110].

Reacţia de cuplare a sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzen-sulfonil)-etanolului cu diferite componente hidroxi- şi amino- aromatice este influenţată în

principal de modul de condiţionare specific tipului cuplantei, menţinerea pH-ului masei în timpul cuplării, temperatura de lucru, timpul de perfectare a reacţiei. Condiţiile optime stabilite pentru fiecare colorant reactiv în parte sunt prezentate sinoptic în tabelele II.2.1.-II.2.3.



Schema II.7. Formula de structură a colorantului reactiv vinilsulfonic stilbentrisazoic (XIII)



Schema II.8. Formula de structură a colorantului reactiv vinilsulfonic ftalocianinic (XIV)

Cu excepţia coloranţilor cu structura (IV), (IX), (XIII) şi (XIV) descrişi în literatura de specialitate, restul structurilor sunt de concepţie originală. Colorantii cu structura (IV), (IX), (XIII), (XIV) descrisi in literatura de specialitate au fost sintetizati pentru compararea proprietatilor tinctoriale cu noii produsi sintetizati a caror structura sunt de conceptie originala.

Referitor la sinteza colorantului reactiv vinilsulfonic verde cu structură stilbentrisazoică(XIII), o importanţă deosebită asupra calităţilor colorantului a avut-o succesiunea reacţiilor de cuplare, în acest sens fiind stabilită ca optimă secvenţa: cuplarea sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului cu acidul 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic în mediu acid, urmată de cuplarea colorantului monoazoic obţinut cu sarea de tetrazoniu a acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic şi în final cuplarea sării de diazoniu a colorantului bisazoic rezultat cu fenol în mediu neutru. Produsul obţinut după purificare are un punct de topire p.t.=308°C (desc.).

În ceea ce priveşte reacţia de condensare a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului cu sulfoclorura ftalocianinei de cupru principalii parametri care au fost variaţi pentru stabilirea condiţiilor optime de sinteză au fost: concentraţia aminei în masa de reacţie, modul de adăugare al reactanţilor, temperatura de lucru şi prelucrarea ulterioară a masei de reacţie.

În urma experimentărilor s-a stabilit ca reacţia de condensare să se desfăşoare în mediu apos, la o concentraţie a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului în masă de 35%, prin adăgarea sulfoclorurii ftalocianinei de cupru peste suspensia de amină aromatică, concomitent cu reglarea pH-ului la 6-6,5 cu bicarbonat de sodiu la o temperatură de 10-25°C. Pentru perfectarea reacţiei de condensare se adaugă cantităţi catalitice de piridină şi se încălzeşte masa de reacţie la o temperatură de 30-40°C timp de 6 h. Prelucrarea ulterioară a masei de reacţie se face prin salefierea colorantului obţinut şi izolarea acestuia prin filtrare. Produsul purificat are un punct de topire p.t.=292°C (desc.).

Tehnica analitică utilizată pentru studiul desfăşurării reacţiilor de obţinere a coloranţilor reactivi vinilsulfonici precum şi a purităţii produselor finite obţinute a fost cromatografia pe

strat subțire, în acest sens fiind stabilite condițiile pentru separarea produselor de reacție prin stabilirea fazelor fixe și a celor mobile și determinarea valorilor R_f.

Tabelul II.2.4 Valorile R_f pentru coloranții reactivi vinilsulfonici (I-XIV)

Nr. compus	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
R_f	0,28	0,18	0,23	0,31	0,16	0,18	0,11	0,41	0,14	0,12	0,17	0,15	0,18	0,13

Coloranții reactivi vinilsulfonici studiați au fost supuși controlului purității prin metoda cromatografiei pe strat subțire prin tehnica unidimensională ascendentă, utilizându-se ca fază staționară Plastikfolien Silicagel G MercK, iar ca fază mobilă un amestec format din 1-propanol:1-butanol:acetat de etil:apă în raport 2:4:1:3 (vol/vol), iar compușii au fost purificați prin dizolvare în N,N-dimetilformamidă, îndepărtarea sărurilor anorganice prin filtrare și precipitarea coloranților prin adaos de acetonă. Obținerea compușilor unitari reclamă separarea amestecurilor obținute prin cromatografie pe coloană utilizând ca fază staționară Silicagel G MercK, iar ca fază mobilă același amestec utilizat la cromatografia pe strat subțire[111].

Tabelul II.2.5 Rezultatele analizei elementale (I-XIV)

Nr. compus	Formula brută	Masa moleculară	Analiza elementală (%)							
			C		H		N		S	
			Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
I	$C_{18}H_{15}N_3Na_2O_9S_3$	559,50	38,64	38,45	2,70	2,63	7,51	7,45	17,19	17,45
II	$C_{18}H_{15}N_3Na_2O_{10}S_3$	575,50	37,57	37,28	2,63	2,51	7,30	7,22	16,72	17,18
III	$C_{18}H_{15}N_3Na_2O_9S_3$	559,50	38,64	38,47	2,70	2,58	7,51	7,43	17,19	17,52
IV	$C_{18}H_{14}Cl_2N_4Na_2O_{10}S_3$	659,41	32,79	32,58	2,14	2,08	8,50	8,42	14,59	14,91
V	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_{10}S_3$	560,49	38,57	38,36	2,52	2,41	5,00	4,89	17,16	17,49
VI	$C_{19}H_{14}N_2Na_2O_9S_2$	524,43	43,51	43,46	2,69	2,57	5,34	5,26	12,23	12,48
VII	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	617,54	38,90	38,79	2,77	2,59	6,80	6,72	15,58	15,92
VIII	$C_{15}H_{12}N_2Na_2O_9S_2$	474,38	37,98	37,82	2,55	2,36	5,91	5,85	13,52	13,89
IX	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	991,82	31,49	31,37	2,13	1,98	7,06	6,97	19,40	19,68
X	$C_{28}H_{19}N_5Na_4O_{16}S_5$	933,76	36,02	35,89	2,05	1,91	7,50	7,43	17,17	17,48
XI	$C_{24}H_{17}N_5Na_4O_{16}S_5$	883,70	32,62	32,49	1,94	1,82	7,93	7,85	18,14	18,43
XII	$C_{24}H_{17}N_6Na_3O_{15}S_4$	826,66	34,87	34,72	2,07	1,95	10,17	10,05	15,52	15,86
XIII	$C_{38}H_{26}N_7Na_5O_{20}S_6$	1207,99	37,78	37,65	2,17	2,03	8,12	7,99	15,93	16,27
XIV	$C_{48}H_{30}CuN_{10}Na_4O_{22}S_8$	1510,84	38,16	37,98	2,00	1,93	9,27	9,15	16,98	17,21

În urma efectuării analizei elementale pe produsele purificate prin metoda descrisă anterior, s-a constat o bună concordanță între valorile obținute experimental și cele calculate teoretic.

Din analiza comparativă a spectrelor de absorbție în domeniul vizibil, se observă așa cum era de așteptat că odată cu creșterea conjugării prin mărirea numărului de grupe azo se constată o deplasare batocromă a maximelor de absorbție, astfel că dacă în cazul coloranților reactivi vinilsulfonici monoazoici (I-VIII) lungimea de undă a maximului de absorbție se situează în domeniul 363-504 nm, în cazul coloranților reactivi bisazoici acesta se situează în domeniul 591-634 nm, pentru colorantul verde stilbentrisazoic sunt caracteristice două maxime de absorbție de intensități similare situate la 401 nm (regiunea galbenă), respectiv 642 nm (regiunea verde-albăstruie), iar colorantul reactiv verde-albăstrui cu structură ftalocianinică are un maxim de absorbție situat la 666 nm. Se observă că intensitatea absorbției pentru coloranții

monoazoici este mai scăzută (lg ε se situează în intervalul 3,5-4,3), în timp ce pentru coloranţii bisazoici şi cel stilbentrisazoic aceasta este mai mare (lg ε ≅4,3-4,4).

Din punct de vedere al culorii tautomeria azo-hidrazonică manifestată în cazul coloranţilor hidroxi-azoici este importantă din cauza faptului că cele două forme au proprietăţi spectroscopice şi tinctoriale diferite. Se cunoaşte faptul că formele hidrazonice absorb întotdeauna la lungimi de undă mai mari faţă de tautomerii azoici, spectrele de absorbţie în cazul compuşilor (V) şi (VII) prezintă două maxime de absorbţie situate la o lungime de undă în intervalul 363-387 nm corespunzătoare tautomerului hidroxi-azoic, în timp ce pentru tautomerul ceto-hidrazonic lungimea de undă a maximului de absorbţie se situează în intervalul 488-490 nm[112].

Tabelul II.2.6 Rezultatele spectrometriei de absorbţie VIS (I-XIV)

Nr. compus	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Masa moleculară (săruri de sodiu)	559,5	575,5	559,5	659,41	560,49	524,43	617,54	474,37	991,81	933,76	885,7	826,65	1193,98	1542,83
$c \times 10^5$ (mol/l)	5,562	4,017	5,448	3,397	4,61	4,547	3,433	4,539	2,254	2,484	2,963	3,126	1,956	1,436
$\lambda_{max.}$ (nm)	493	504	488	401	363 / 488	490	387 / 490	360	596	634	591	605	401 / 642	666
lg $\varepsilon_{max.}$	4,082	3,549	4,148	4,012	4,081/ 4,368	4,055	3,619/ 3,790	4,171	4,335	4,299	4,317	4,324	4,345 4,398	3,907

Este evident faptul că proporţia dintre formele azo-hidrazonice depinde de structura chimică a colorantului, starea fizică a acestora, temperatură şi tipul solventului. Se observă că în cazurile menţionate structura de tip 2-arilazo-1-naftolică favorizează prezenţa celor doi tautomeri în amestec în condiţiile determinărilor efectuate, în timp ce în cazul compusului (VI) este de presupus că structura de tip 1-arilazo-2-naftolică favorizează existenţa exclusivă a tautomerului ceto-hidrazonic, lungimea de undă a maximului de absorbţie situându-se în acest caz la 490 nm. Pentru compusul (VIII) structura 4-arilazo-fenolică este de presupus că favorizează forma hidroxi-azoică, fapt confirmat şi de valoarea lungimii de undă a maximului de absorbţie situat la 360 nm, în timp ce pentru compusul (IV) cu structură 4-arilazo-5-pirazolonică forma hidrazonică este exclusivă, iar lungimea de undă a maximului de absorbţie se situează la 401 nm.

Spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu prezintă, în cazul coloranţilor azoici reactivi vinilsulfonici benzile corespunzătoare elementelor structurale caracteristice componentelor de diazotare şi cuplare. Din nefericire pentru grupa reactivă, respectiv restul sulfoxietilsulfonă, nu există benzi de absorbţie specifice în domeniul infraroşu pentru vreo secvenţă din acest rest care să demonstreze cu certitudine prezenţa sa în structura colorantului investigat. Pentru a certifica prezenţa restului reactiv, mai util este spectrul de rezonanţă magnetică nucleară ^{1}H-RMN.

Vibraţia de întindere a grupei hidroxil este uşor de remarcat în domeniul infraroşu datorită faptului că este o bandă largă spre deosebire de cea a grupei amino care este relativ îngustă. Diferenţa între cele două este greu de făcut dacă există legături de hidrogen puternice sau produsul are apă de cristalizare[113].

Tabelul II.2.7 Rezultatele spectroscopiei de absorbţie IR pentru compusii (I-XIV)

Nr. compus	Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi
I	3555i, 3435i, 2965s, 2910s, 1600i, 1582i, 1422m, 1405m, 1380s, 1363f.i., 1293f.i., 1275f.i., 1250s, 1225i, 1220i, 1180f.i., 1130f.i., 1070m, 1045f.i., 1000f.i., 965s, 890s, 852m, 795m, 773i, 750s, 735f.i., 705m, 653i, 623s, 600s, 570m, 565m, 545s, 535s, 520s, 500s, 480s, 465s, 450s, 420s
II	3390i, 2945s, 2910m, 2840m, 1635f.i., 1600s, 1540i, 1415s, 1350m, 1275i, 1230i, 1200f.i., 1145f.i., 1120f.i., 1050f.i., 890m, 815f.i., 765m, 667f.i., 635s, 550s, 520s, 485s, 465s, 440s
III	3400f.i., 3290f.i., 3140s, 2920s, 2880s, 1663f.i., 1620s, 1585s, 1560f.i., 1468f.i., 1450s, 1400f.i., 1375s, 1350s, 1320s, 1285i, 1250f.i., 1225f.i., 1172s, 1135f.i., 1088m, 1060s, 1030m, 1000i, 945s, 910m, 890m, 830s, 815m, 775i, 733i, 690i, 645i, 600f.i., 570s, 523m, 460s, 435s
IV	3400i, 3350i, 3145i, 3032i, 2922m, 2887m, 2820s, 1615i, 1580f.i., 1540s, 1520m, 1490s, 1428i, 1395f.i., 1320s, 1230i, 1180i, 1170i, 1132f.i., 1020m, 980m, 870s, 815m, 780s, 725m, 655s, 610s, 540s, 510s, 450s, 435s
V	3435i, 2950s, 2890s, 1622f.i., 1590f.i., 1565s, 1550s, 1498f.i., 1450f.i., 1395f.i., 1360s, 1320m, 1290s, 1255f.i., 1225i, 1190s, 1172s, 1135f.i., 1080s, 1050m, 1000f.i., 950s, 875m, 830i, 768f.i., 732i, 700s, 627m, 610s, 583m, 545s, 510s, 450s, 435s
VI	3115i, 2910s, 2835s, 1620i, 1590f.i., 1485m, 1430m, 1382i, 1295f.i., 1210i, 1185s, 1135f.i., 1080i, 1028f.i., 900s, 865s, 820m, 810s, 740f.i., 700s, 670s, 630s, 610i, 580s, 555s, 520s, 450s, 435s
VII	3410i, 2905s, 2825s, 1655i, 1615s, 1585f.i., 1565m, 1550s, 1500f.i., 1470i, 1410s, 1395i, 1355s, 1320m, 1273i, 1220f.i., 1185i, 1170i, 1130f.i., 1080s, 1045f.i., 995f.i., 955s, 875m, 825s, 763f.i., 740i, 720i, 700m, 643m, 620s, 590s, 570s, 520s, 485s, 450s, 435s
VIII	3405f.i., 2930s, 2895s, 1650i, 1615i, 1575f.i., 1475f.i., 1400m, 1372i, 1325i, 1250i, 1175f.i., 1122f.i., 1065m, 1035i, 1010s, 930s, 900s, 870s, 820m, 730m, 705m, 660i, 620i, 515i, 430s
IX	3400f.i., 2960s, 2880s, 1610f.i., 1585f.i., 1560i, 1480f.i., 1405s, 1330i, 1265i, 1210f.i., 1185f.i., 1135f.i., 1040f.i., 980f.i., 885s, 840m, 815m, 735f.i., 705s, 660s, 630f.i., 515f.i., 510f.i., 460s
X	3430f.i., 2900s, 2850s, 1625i, 1600i, 1558i, 1485f.i., 1450s, 1405m, 1375s, 1360s, 1330m, 1280m, 1220i, 1185f.i., 1175f.i., 1120i, 1075s, 1040f.i., 1010m, 985s, 830s, 805s, 790s, 735i, 680m, 655m, 635m, 610m, 550s, 515s, 450s, 435s
XI	3410f.i., 2910s, 2850s, 1735s, 1655f.i., 1625s, 1585f.i., 1489f.i., 1380s, 1360m, 1280s, 1250m, 1215f.i., 1130f.i., 1045f.i., 990f.i., 880m, 835m, 820m, 750m, 735m, 700s, 655s, 620f.i., 560s, 530s, 450s, 435s
XII	3380f.i., 2910s, 2865s, 2810s, 1615i, 1585i, 1482f.i., 1395s, 1370s, 1335i, 1280s, 1200i, 1180i, 1110f.i., 1040f.i., 995i, 880s, 830m, 720m, 660m, 630s, 615s, 560s, 550s, 520s, 480s, 450s, 415s
XIII	3330i, 3270i, 3140s, 2910s, 2850s, 1670i, 1620s, 1575f.i., 1480f.i., 1450f.i., 1390f.i., 1320f.i., 1275s, 1200i, 1190i, 1155s, 1115m, 1080i, 1070i, 1035i, 990f.i., 930s, 910m, 850s, 830m, 720f.i., 655f.i., 600f.i., 535s, 520s, 475s, 435s
XIV	3415i, 3360i, 3180i, 3030s, 2940s, 2880s, 1615f.i., 1580f.i., 1480f.i., 1455f.i., 1420f.i., 1385f.i., 1290f.i., 1250m, 1200f.i., 1190f.i., 1130f.i., 1065f.i., 990m, 950m, 835f.i., 825f.i., 800f.i., 750f.i., 710s, 700m, 668i, 650i, 610s, 565i, 530s, 490s, 470s, 435s

În cazul compuşilor studiaţi coloranţii cu grupe hidroxil prezintă legături de hidrogen intramoleculare datorită vecinătăţii grupei azo, astfel că apar benzi largi corespunzătoare vibraţiei de întindere a grupei hidroxil (ν_{OH}) care sunt deplasate spre 3200 cm^{-1}.

Vibraţiile de întindere în cazul grupelor amino primare se regăsesc sub forma a două benzi corespunzătoare vibraţiei simetrice şi asimetrice acestea fiind decelabile în domeniul 3500-3300 cm^{-1}, având intensităţi mai reduse decât cele corespunzătoare grupelor hidroxil.

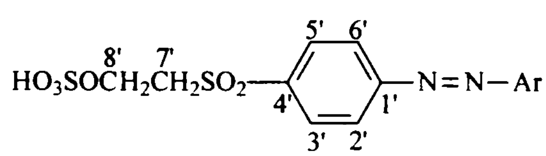
Vibraţiile de întindere ale grupelor metilenice din grupa sulfoxietilsulfonică se regăsesc în domeniul 3100-2850 cm^{-1} şi sunt foarte slabe ca intensitate, în acest caz mai utile pentru confirmarea structurii fiind spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ^{1}H-RMN[114].

Pentru grupele carbonil se remarcă prezența celor mai intense benzi de absorbție situate in domeniul 1620-1570 cm^{-1} în aceeași zonă cu frecvența de întindere a grupelor etilenice. Tot aici apare și o vibrație de deformare a grupei amino primară. În zona 1650-1600 cm^{-1} se situează și vibrația de întindere a grupelor azometinice caracteristice ftalocianinelor, în timp ce pentru grupa azo așa cum se cunoaște nu se poate defini o zonă de absorbție caracteristică în domeniul infraroșu[115-116].

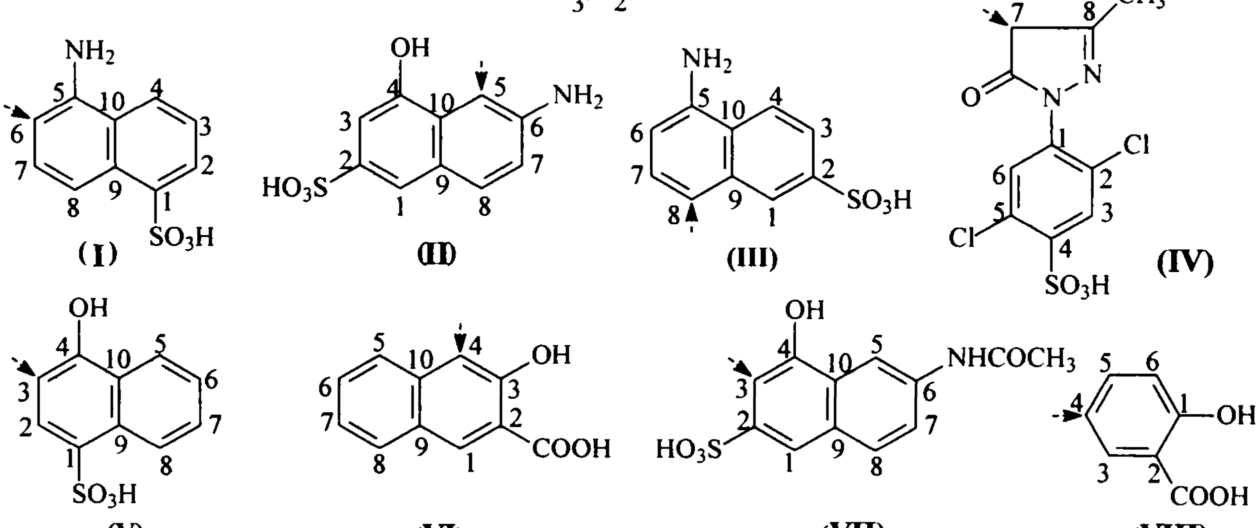
În cazul compusului (XII) grupa nitro prezintă două benzi puternice, largi situate la 1517 cm^{-1} și 1333 cm^{-1}, în timp ce gruparea sulfonă dă absorbții puternice caracteristice vibrațiilor de întindere asimetrică și simetrică în zone în care se regăsesc și alte funcțiuni. Grupa sulfonică prezintă o bandă largă, caracteristică la 1200 cm^{-1}, însoțită de mai multe benzi în regiunea 1080-1010 cm^{-1}[117].

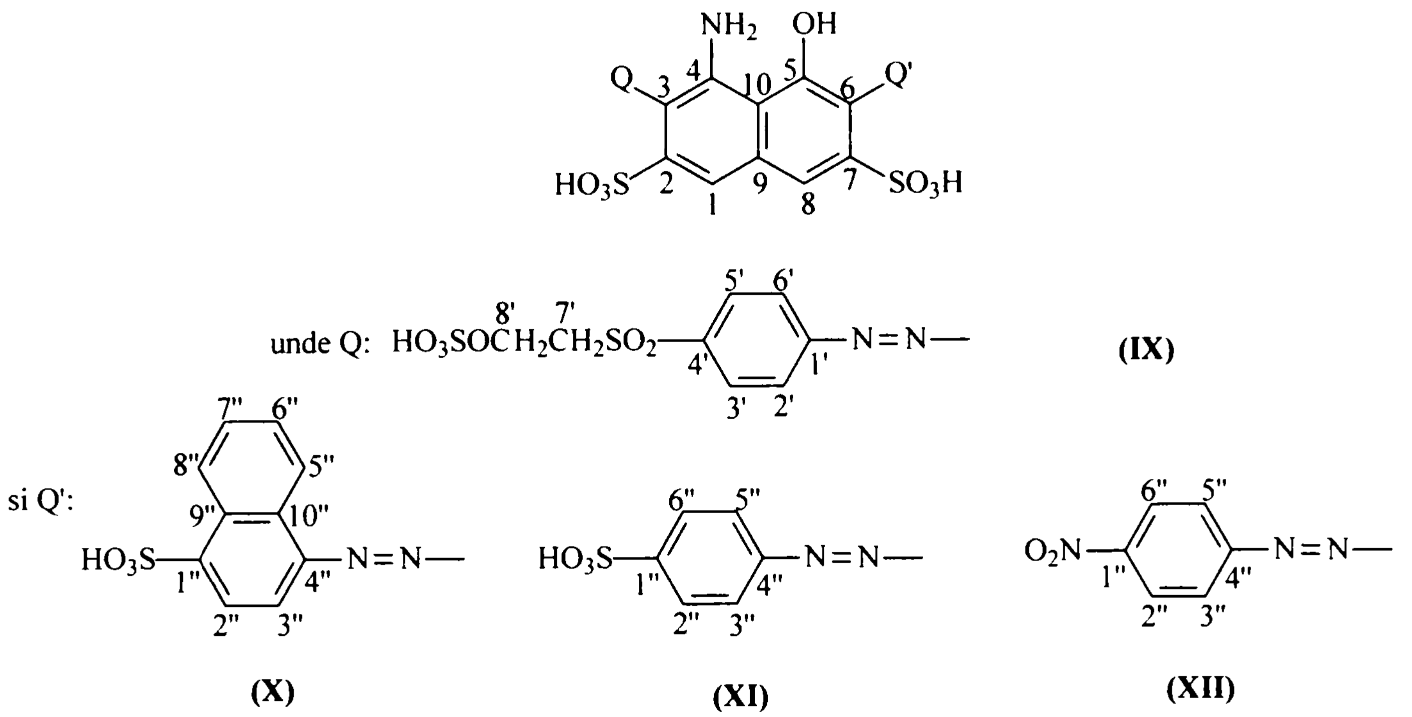
Colorantul (XIII) cu structură stilbentrisazoică prezintă ca principale benzi caracteristice, pe lângă cele corespunzătoare inelelor benzenice, benzi largi intense situate la 3330 cm^{-1}, respectiv 3270 cm^{-1} corespunzătoare suprapunerii vibrațiilor de întindere ale grupei hidroxil (ν_{OH}) cu vibrațiile de întindere simetrică și asimetrică ale grupei amino primare (ν_{NH2}). De asemenea în spectru se remarcă și și frecvența de întinderea a grupelor etilenice situată la 1670 cm^{-1}, pe lângă benzile caracteristice grupelor sulfonice și restului aromatic cu grupă sulfoxietilsulfonică.

Compusul (XIV) cu structură ftalocianinică are ca principale benzi caracteristice, pe lângă cele ce sunt atribuite restului aromatic purtător al grupei reactive sulfoxietilsulfonice și a benzilor caracteristice grupelor sulfonice, o bandă largă intensă situată la 3360 cm^{-1} datorată vibrației de intindere a grupei amino ν_{NH}, benzi intense corespunzătoare vibrațiilor de schelet ale ciclului porfirinic situate la 1130, 800 și 650 cm^{-1}, precum și vibrația de deformare în afara planului a grupei CH pirolice (γ_{CH}) situată la 835 cm^{-1} [118].



unde ArH:





Schema II.9. Localizarea atomilor pentru spectrele ^{1}H şi ^{13}C-RMN

Examinarea spectrelor ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN ale compuşilor sintetizaţi a condus la concluzia că în $(CD_3)_2SO$, protonii din ciclul benzenic aparţinând restului aromatic care conţine grupa sulfoxietilsulfonică se situează astfel: H-2', H-6' la δ=7,90-8,56 ppm având o constantă de cuplaj *orto*, J_o=7,44-9,98 Hz, iar protonii H-3', H-5' se situează la δ=7,72-8,31 ppm.

Pentru structura componentelor de cuplare în cazul compuşilor (I-VIII), conform informaţiilor furnizate de spectrul COSY (Homonuclear Correlation) se stabileşte poziţia protonilor confirmându-se influenţa diferiţilor substituenţi existenţi asupra deplasării la care se regăsesc aceştia. Se remarcă faptul că în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi protonii vecini grupelor sulfonice sunt puternic dezecranaţi ei situându-se la o valoare a deplasării chimice δ=7,95- 8,50 ppm. În majoritatea cazurilor aceşti protoni sunt prezenţi în spectru ca singlet.

Tabel II.2.8 Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN pentru compusii (I-XIV)

Nr. compus	^{1}H-RMN $((CD_3)_2SO)$	
I	H_2 – 8,15 ppm (d), J_o=8,03 Hz H_3 – 7,45 ppm (t), J_o=8,03 Hz H_4 – 7,73 ppm (d), J_o=8,03 Hz H_7 – 7,99 ppm (d), J_o=8,16 Hz H_8 – 8,47 ppm (d), J_o=8,16 Hz	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,15 ppm (d), J_o=7,57 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,07 ppm (d), J_o=7,57 Hz $H_{7'}$ – 3,68 ppm (t), J_o=6,6 Hz $H_{8'}$ – 3,98 ppm (t), J_o=6,6 Hz
II	H_1 – 7,98 ppm (s) H_3 – 7,54 ppm (s) H_7 – 7,21 ppm (d), J_o=8,2 Hz H_8 – 7,91 ppm (d), J_o=8,2 Hz OH - 5,4 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,13 ppm (d), J_o=7,6 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,05 ppm (d), J_o=7,6 Hz $H_{7'}$ – 3,61 ppm (t), J_o=6,6 Hz $H_{8'}$ – 3,92 ppm (t), J_o=6,6 Hz
III	H_1 – 8,50 ppm (s) H_3 – 7,88 ppm (d), J_o=8,96 Hz H_4 – 8,02 ppm (d), J_o=8,96 Hz H_6 – 6,82 ppm (d), J_o=8,66 Hz H_7 – 7,70 ppm (d), J_o=8,66 Hz	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,20 ppm (d), J_o=7,84 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,02 ppm (d), J_o=7,84 Hz $H_{7'}$ – 3,67 ppm (t), J_o=6,8 Hz $H_{8'}$ – 3,99 ppm (t), J_o=6,8 Hz

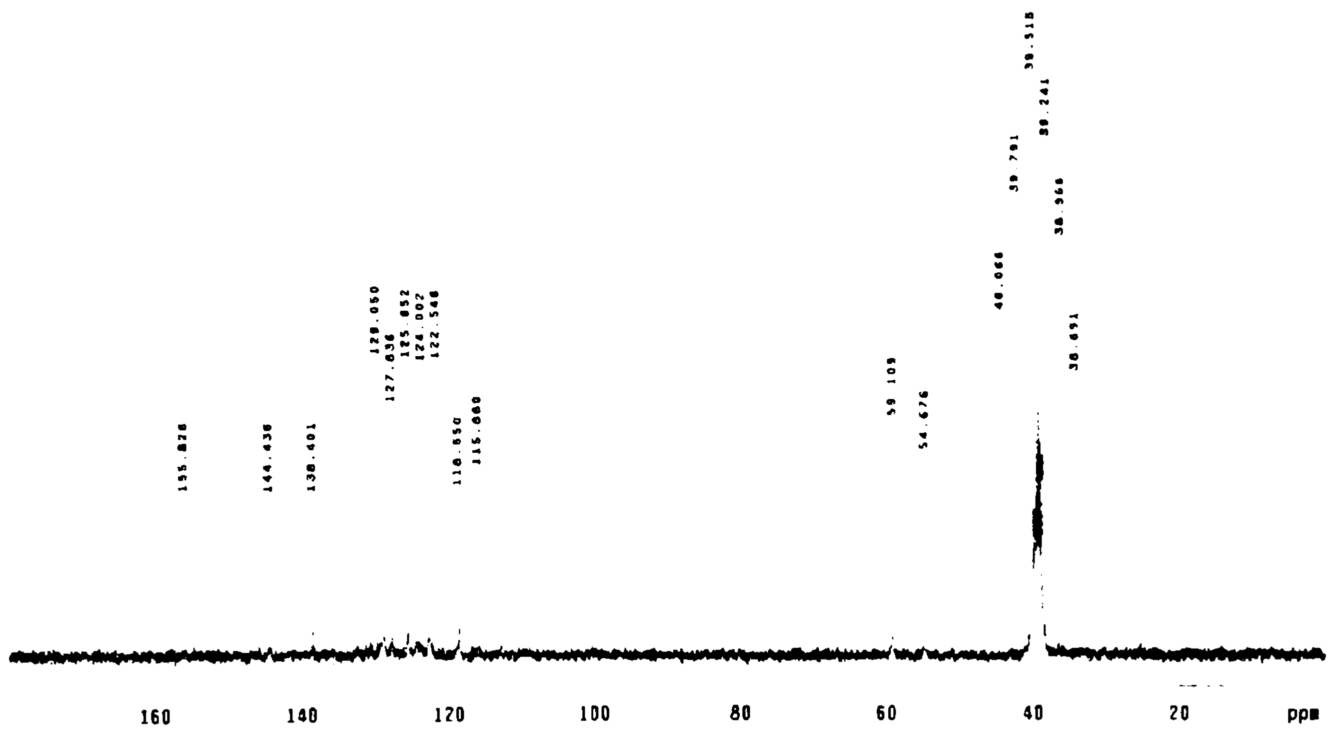
Nr. compus	^1H-RMN $((CD_3)_2SO)$		
IV	H_3 – 7,64 ppm (s) H_6 – 8,00 ppm (s) H_7 – 3,72 ppm (s) OH – 5,26 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 7,91 ppm (d), J_o=8,7 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,84 ppm (d), J_o=8,7 Hz $H_{7'}$ – 3,62 ppm (t), J_o=6,9 Hz $H_{8'}$ – 3,94 ppm (t), J_o=6,9 Hz	
V	H_2 – 7,95 ppm (s) H_5 – 7,97 ppm (d), J_o=7,6 Hz H_6 – 7,74 ppm (t), J_o=7,6 Hz H_7 – 7,54 ppm (t), J_o=7,6 Hz H_8 – 7,64 ppm (d), J_o=7,6 Hz	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,56 ppm (d), J_o=7,84 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,31 ppm (d), J_o=7,84 Hz $H_{7'}$ – 3,65 ppm (t), J_o=6,8 Hz $H_{8'}$ – 3,96 ppm (t), J_o=6,8 Hz	
VI	H_1 – 8,52 ppm (s) H_5 – 8,81 ppm (d), J_o=8,55 Hz H_6 – 7,31 ppm (t), J_o=8,55 Hz H_7 – 7,56 ppm (t), J_o=8,55 Hz H_8 – 7,69 ppm (d), J_o=8,55 Hz	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,05 ppm (d), J_o=7,44 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,99 ppm (d), J_o=7,44 Hz $H_{7'}$ – 3,69 ppm (t), J_o=6,65 Hz $H_{8'}$ – 4,00 ppm (t), J_o=6,65 Hz	
VII	H_1 – 8,22 ppm (s) H_5 – 7,48 ppm (s) H_7 – 7,38 ppm (d), J_o=8,15 Hz H_8 – 7,60 ppm (d), J_o=8,15 Hz	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,15 ppm (d), J_o=7,74 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,03 ppm (d), J_o=7,74 Hz $H_{7'}$ – 3,69 ppm (t), J_o=6,6 Hz $H_{8'}$ – 4,02 ppm (t), J_o=6,6 Hz	
VIII	H_3 – 8,3 ppm (s) H_5 – 7, 84 ppm (d), J_o=8,9 Hz H_6 – 7,15 ppm (t), J_o=8,9 Hz OH – 5,45 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,09 ppm (d), J_o=7,6 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,91 ppm (d), J_o=7,6 Hz $H_{7'}$ – 3,68 ppm (t), J_o=6,65 Hz $H_{8'}$ – 3,97 ppm (t), J_o=6,65 Hz	
IX	H_1 – 8,0 ppm (s) H_8 – 8,09 ppm (s) OH – 5,42 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,25 ppm (d), J_o=8,23 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,91 ppm (d), J_o=8,23 Hz $H_{7'}$ – 3,64 ppm (t), J_o=6,65 Hz $H_{8'}$ – 3,97 ppm (t), J_o=6,65 Hz	
X	H_1 – 8,0 ppm (s) H_8 – 8,05 ppm (s) OH – 5,4 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,22 ppm (d), J_o=8,23 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,13 ppm (d), J_o=8,23 Hz $H_{7'}$ – 3,7 ppm (t), J_o=6,65 Hz $H_{8'}$ – 4,0 ppm (t), J_o=6,65 Hz	$H_{2''}$ – 8,03 ppm (d), J_o=8,9 Hz $H_{3''}$ – 8,27 ppm (d), J_o=8,9 Hz $H_{5''}$ – 7,51 ppm (d), J_o=10,68 Hz $H_{6''}$ – 7,68 ppm (t), J_o=7,6 Hz $H_{7''}$ – 7,78 ppm (t), J_o=7,6 Hz $H_{8''}$ – 7,51 ppm (d), J_o=10,68 Hz
XI	H_1 – 7,99 ppm (s) H_8 – 8,02 ppm (s) OH – 5,3 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 7,90 ppm (d), J_o=8,25 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,72 ppm (d), J_o=8,25 Hz $H_{7'}$ – 3,64 ppm (t), J_o=6,65 Hz $H_{8'}$ – 3,97 ppm (t), J_o=6,65 Hz	$H_{2''}$, $H_{6''}$ – 7,65 ppm (d), J_o=8,23 Hz $H_{3''}$, $H_{5''}$ – 7,85 ppm (d), J_o=8,23 Hz
XII	H_1 – 7,45 ppm (s) H_8 – 7,48 ppm (s) OH – 5,27 ppm (s)	$H_{2'}$, $H_{6'}$ – 7,99 ppm (d), J_o=9,98 Hz $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,92 ppm (d), J_o=9,98 Hz $H_{7'}$ – 3,64 ppm (t), J_o=6,75 Hz $H_{8'}$ – 3,73 ppm (t), J_o=6,75 Hz	$H_{2''}$, $H_{6''}$ – 8,26 ppm (d), J_o=8,90 Hz $H_{3''}$, $H_{5''}$ – 8,39 ppm (d), J_o=8,90 Hz
XIII	-CH=CH- =6,98 ppm (d); OH = 5,45 ppm (s); $-SO_2CH_2-$ = 3,73 ppm (t); $-CH_2OSO_3H$ = 4,09 ppm (t); Ar-H = 7,7-8,4 ppm (m)		
XIV	$-SO_2NH-$ =6,19ppm (s); $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 6,64 ppm (d), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,43 ppm (d), J_o=8,20 Hz; $-SO_2CH_2-$ = 3,83 ppm (t); $-CH_2OSO_3H$ = 4,10 ppm (t); Ar-H (ftalocianinic)= 6,85-6,98 ppm (m)		

Tabel II.2.9 Rezultatele spectrometriei ^{13}C-RMN pentru compusii (I-XIV)

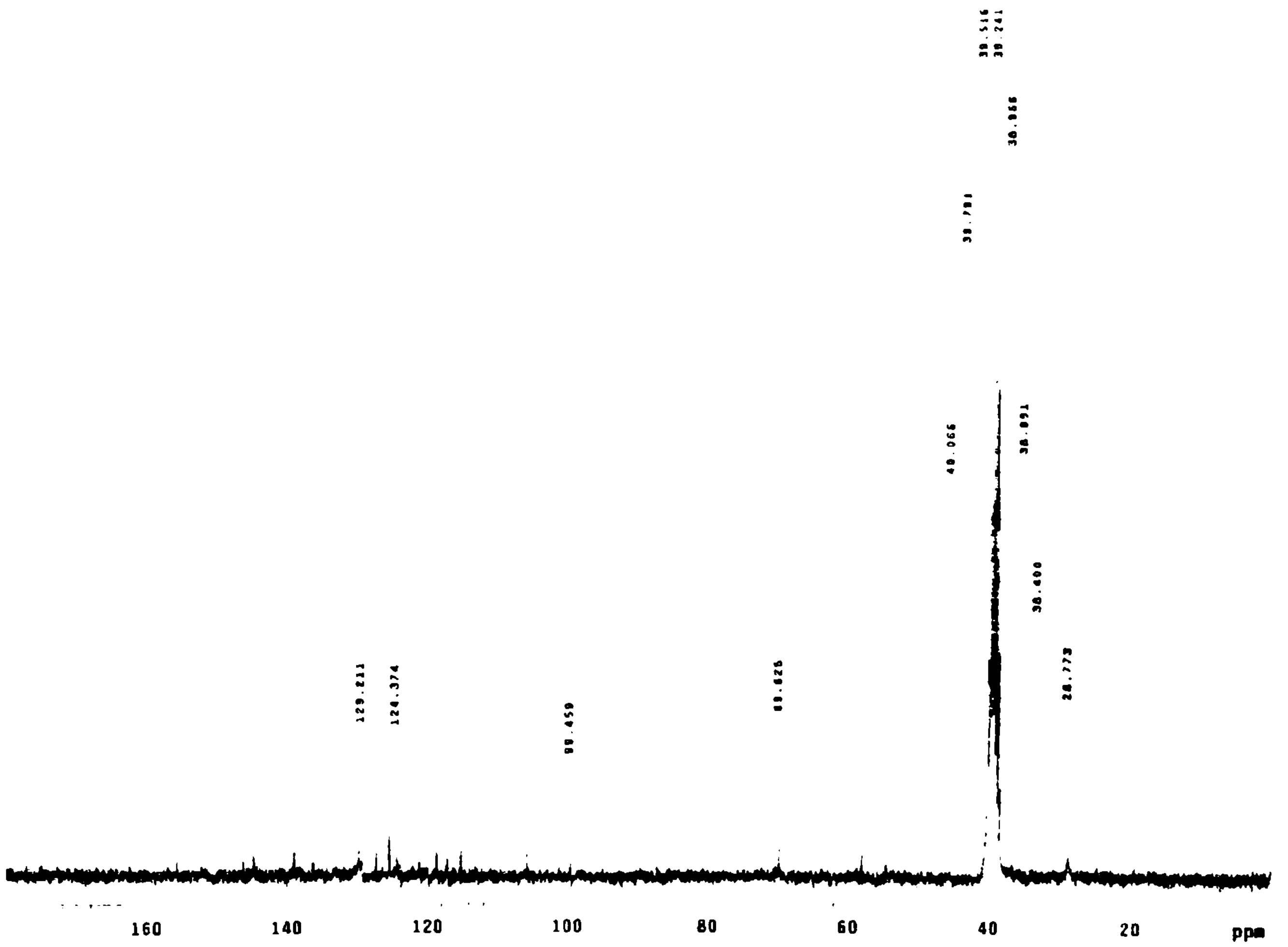
Nr. compus	^{13}C-RMN ($(CD_3)_2SO$) – (ppm)
I	C_1=146.010; C_2=127.836; C_3=124,002; C_4=125,652; C_5=132,390; C_6=131,240; C_7=118.550; C_8=115.880; C_9=130.580; C_{10}=129.870; $C_{1'}$=155,826; $C_{2'}$=$C_{6'}$=122,546; $C_{3'}$=$C_{5'}$=129.050; $C_{4'}$=144,436; $C_{7'}$=54.676; $C_{8'}$=59,109
II	C_1=115.893; C_2=137.432; C_3=105,856; C_4=147,576; C_5=125.672; C_6=138.125; C_7=118.325; C_8=130,263; C_9=126.854; C_{10}=118.343; $C_{1'}$=154,753; $C_{2'}$=$C_{6'}$=124,374; $C_{3'}$=$C_{5'}$=129.211; $C_{4'}$=143.346; $C_{7'}$=54,335; $C_{8'}$=58,211
III	C_1=125.173; C_2=142.546; C_3=121,656; C_4=122,724; C_5=147,671; C_6=111,241; C_7=119,456; C_8=143,523; C_9=126,882; C_{10}=134,292; $C_{1'}$=155.822; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,241; $C_{3'}$=$C_{5'}$=129.373; $C_{4'}$=145.714; $C_{7'}$=54,773; $C_{8'}$=59,222
IV	C_1=146.086; C_2=128.079; C_3=129,290; C_4=141,243; C_5=129,859; C_6=123,175; C_7=69,183; C_8=155,675; $C_{1'}$=156.182; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,456; $C_{3'}$=$C_{5'}$=129,600; $C_{4'}$=149,192; $C_{7'}$=54,757; $C_{8'}$=59,173; CO = 168,123
V	C_1=133,580; C_2=118,080; C_3=130.312; C_4=147,348; C_5=124,552; C_6=126,655; C_7=128,467; C_8=127.027; C_9=132,852; C_{10}=125,144; $C_{1'}$=155,443; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,414; $C_{3'}$=$C_{5'}$=130,085; $C_{4'}$=140,909; $C_{7'}$=54,870; $C_{8'}$=59,351
VI	C_1=136,880; C_2=121,996; C_3=146,800; C_4=134,481; C_5=124,924; C_6=129,681; C_7=122,287; C_8=129,794; C_9=128,807; C_{10}=131,654; $C_{1'}$=157,240; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,193; $C_{3'}$=$C_{5'}$=130,506; $C_{4'}$=138,482; $C_{7'}$=54,740; $C_{8'}$=59,141
VII	C_1=114,586; C_2=130,829; C_3=128,953; C_4=141,273; C_5=111,445; C_6=145,128; C_7=120,281; C_8=127,945; C_9=128,230; C_{10}=124,940; $C_{1'}$=157,125; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,937; $C_{3'}$=$C_{5'}$=126,849; $C_{4'}$=139,226; $C_{7'}$=54,724; $C_{8'}$=59,190
VIII	C_1=168,860; C_2=122,934; C_3=129,131; C_4=147,730; C_5=129,357; C_6=118.517; COOH=170,969; $C_{1'}$=159,890; $C_{2'}$=$C_{6'}$=122,627; $C_{3'}$=$C_{5'}$=127,610; $C_{4'}$=139,598; $C_{7'}$=54,935; $C_{8'}$=59,384
IX	C_1=117,595; C_2=138,125; C_3=132,315; C_4=129,541; C_5=138,743; C_6=129.228; C_7=137,121; C_8=117,270; C_9=137,941; C_{10}=113,890; $C_{1'}$=156,234; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,360; $C_{3'}$=$C_{5'}$=128,953; $C_{4'}$=141,313; $C_{7'}$=54,676; $C_{8'}$=59,125
X	C_1=116,214; C_2=138,321; C_3=133,121; C_4=130,114; C_5=139,040; C_6=129.309; C_7=137,143; C_8=119,431; C_9=137,418; C_{10}=115,343; $C_{1'}$=157,518; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,918; $C_{3'}$=$C_{5'}$=127,195; $C_{4'}$=141,315; $C_{7'}$=54,916; $C_{8'}$=59,416
XI	C_1=116,228; C_2=138,345; C_3=132,118; C_4=130,128; C_5=138,798; C_6=130,131; C_7=137,447; C_8=118,919; C_9=137,514; C_{10}=115,518; $C_{1'}$=157,328; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,744; $C_{3'}$=$C_{5'}$=126,818; $C_{4'}$=141,212; $C_{7'}$=54,219; $C_{8'}$=59,891
XII	C_1=117,644; C_2=136,414; C_3=133,325; C_4=129,713; C_5=139,121; C_6=129,148; C_7=136,345; C_8=118,433; C_9=135,818; C_{10}=115,914; $C_{1'}$=156,861; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,662; $C_{3'}$=$C_{5'}$=125,054; $C_{4'}$=141,685; $C_{7'}$=55,355; $C_{8'}$=59.416; $C_{1''}$=158,413; $C_{2''}$=$C_{3''}$=$C_{5''}$=$C_{6''}$=123,662; $C_{4''}$=160,143
XIII	-CH=CH- =125,342; C-OH =160,213; C-SO_3H =140,125; C_1=116,213; C_2=119,314; $C_{2'}$=$C_{6'}$=123,785; $C_{3'}$=$C_{5'}$=125,833; $C_{7'}$=55,478; $C_{8'}$=59,253;
XIV	-C=N- = 118,314; C-SO_3H =142,125; $C_{2'}$=$C_{6'}$=116,255; $C_{3'}$=$C_{5'}$=128,139; $C_{7'}$=54,313; $C_{8'}$=58,724;

Deplasările chimice pentru ceilalţi protoni se situează în funcţie de vecinătăţi la o valoare δ=6,82-7,97 ppm, fiind puternic influenţaţi de prezenţa grupelor amino şi hidroxi din moleculă. Multiplicitatea semnalelor, scindările acestora şi constantele de cuplaj confirmă poziţia acestor protoni(anexa II).

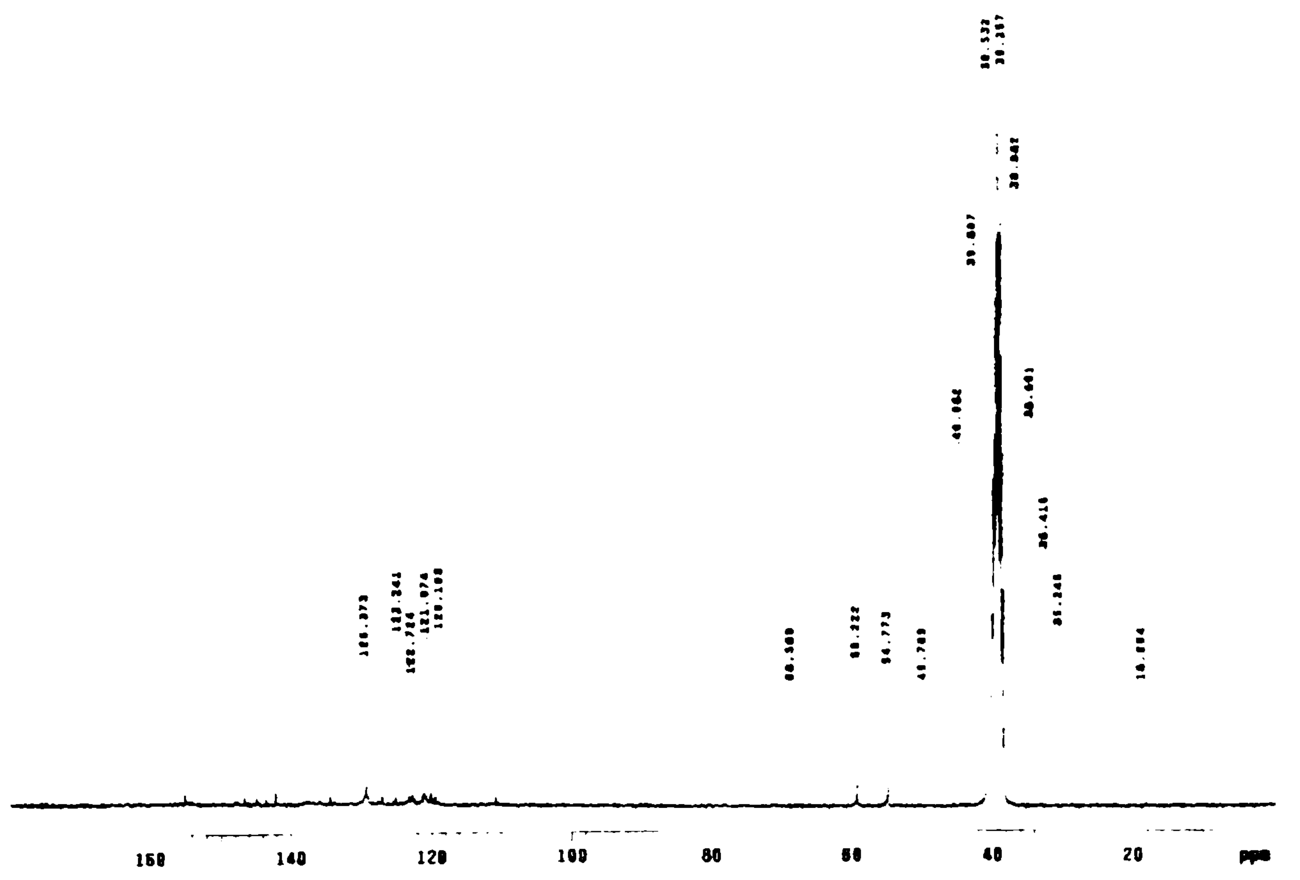
Fig.. II.2.1. Spectrele ^{13}C-RMN ale compuşilor (I – XIV)

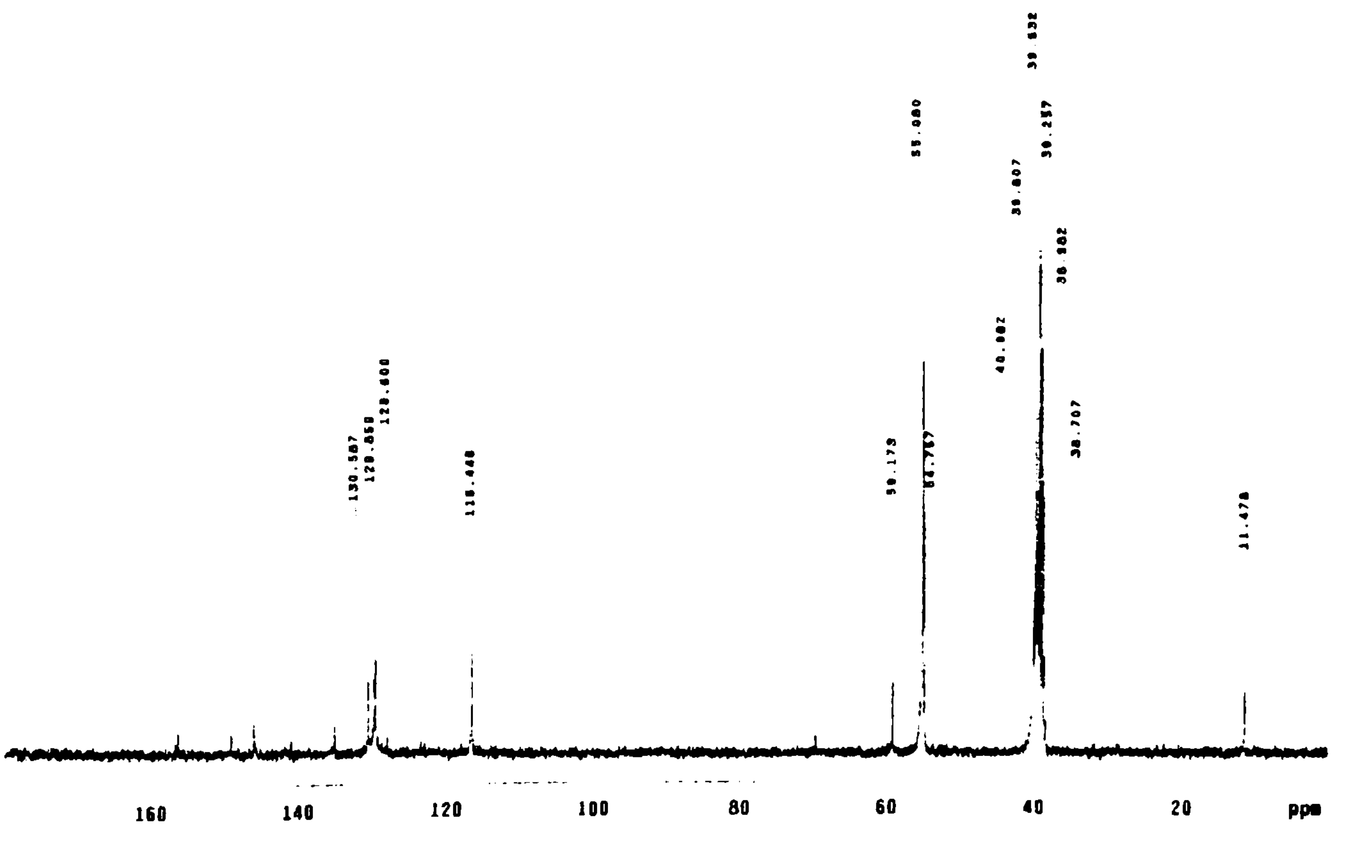


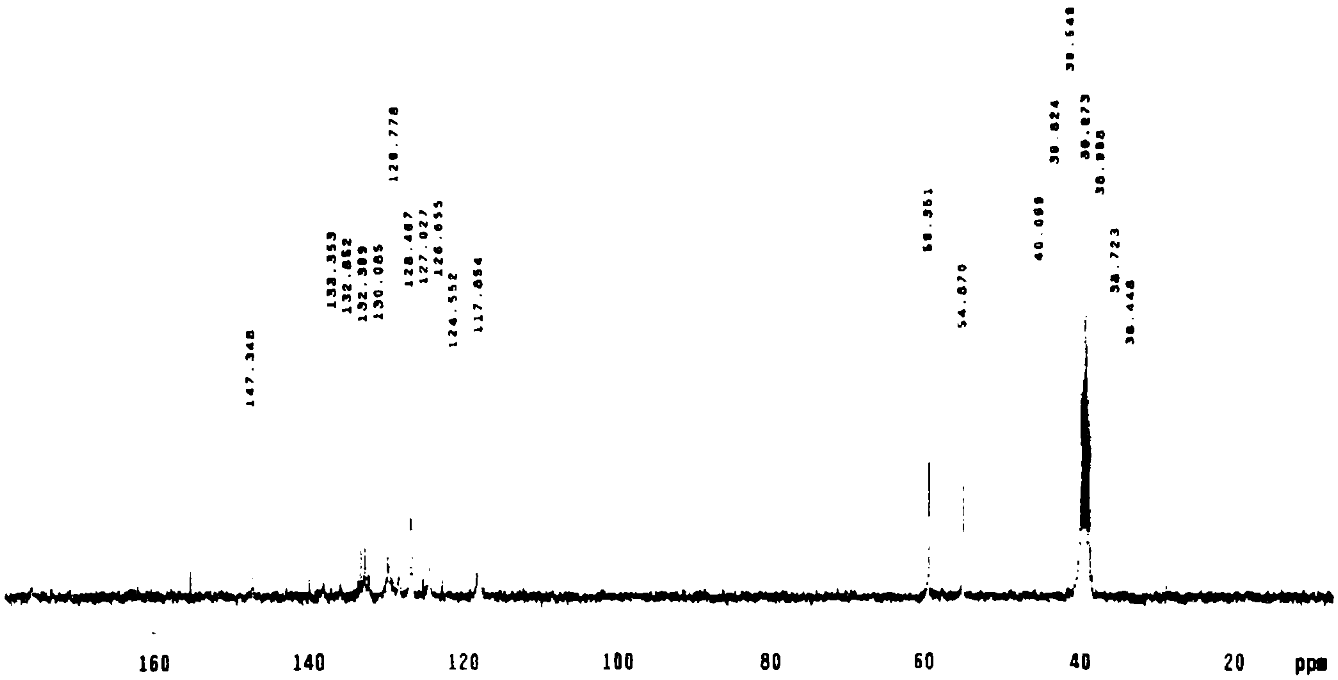
I



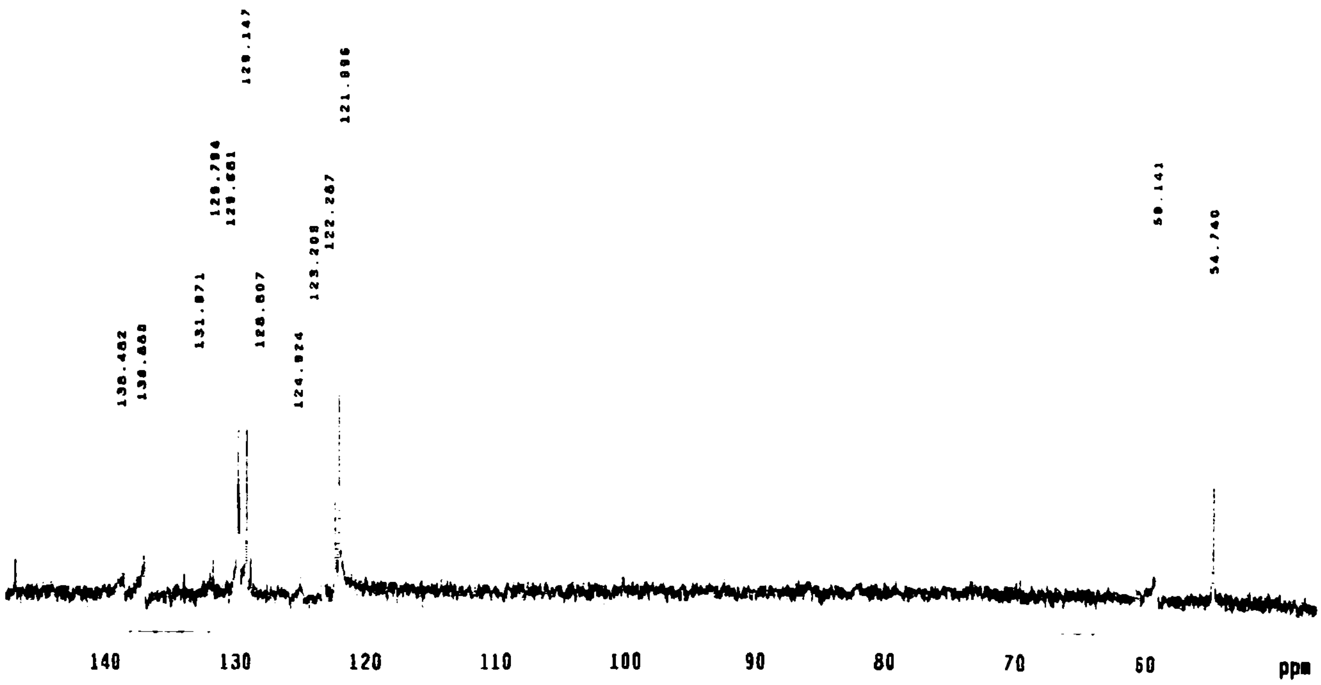
II


160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

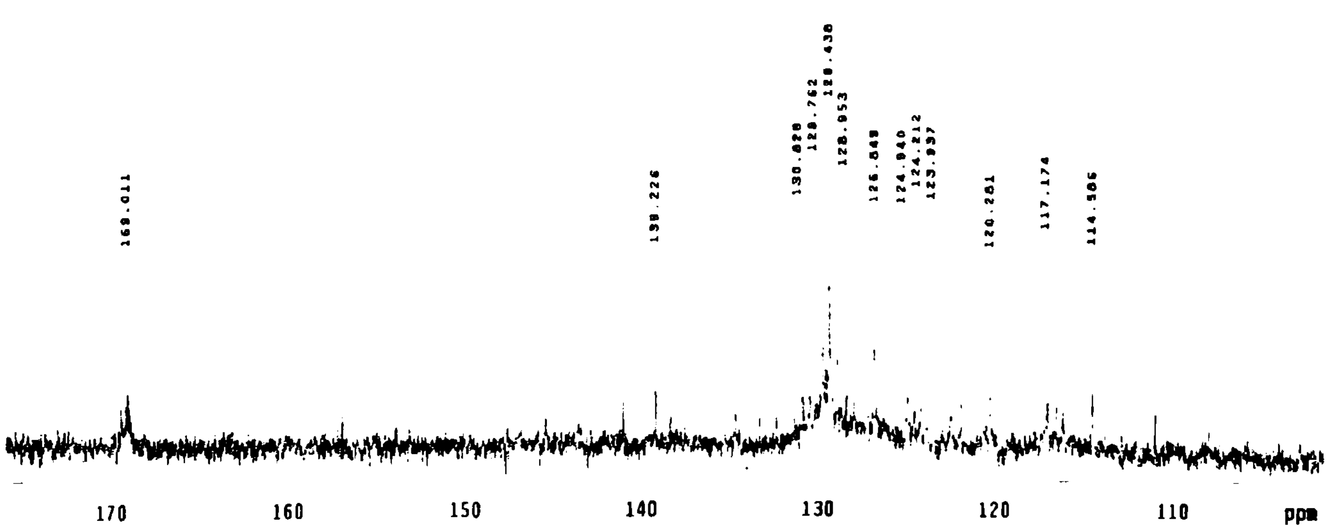

160
140
120
100
80
60
40
20
ppm


160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

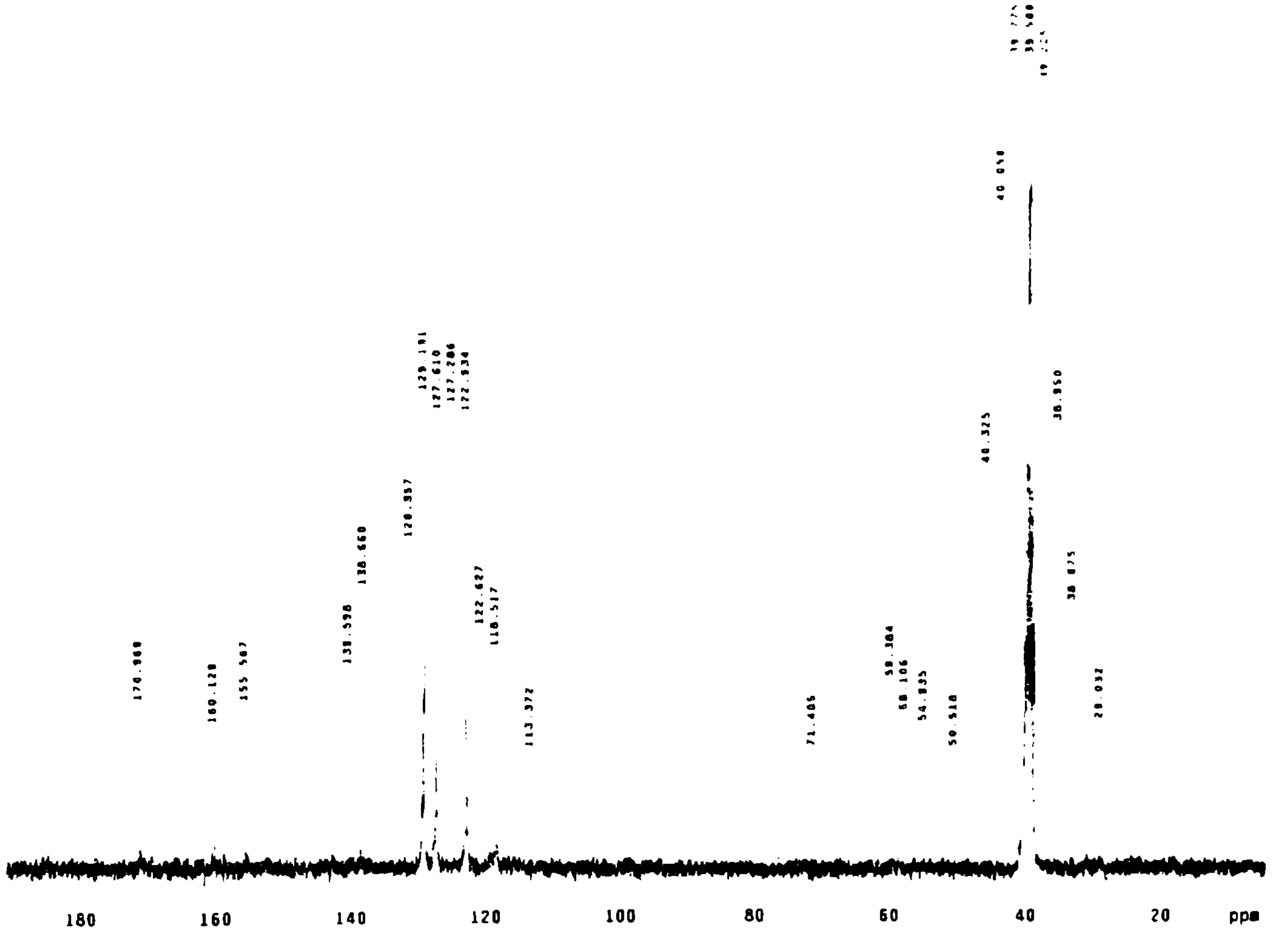
V


140
130
120
110
100
90
80
70
60
ppm

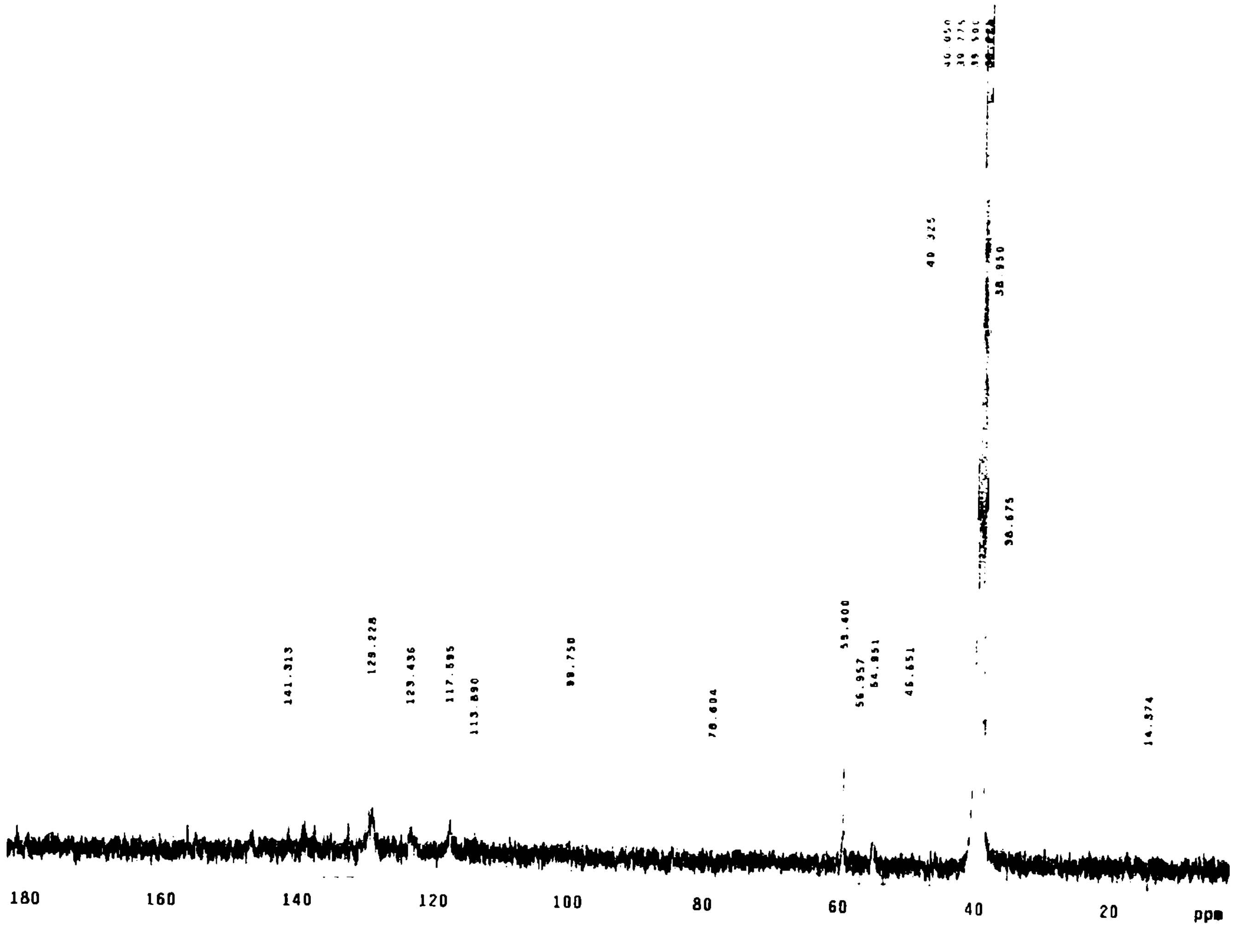
VI


170
160
150
140
130
120
110
ppm

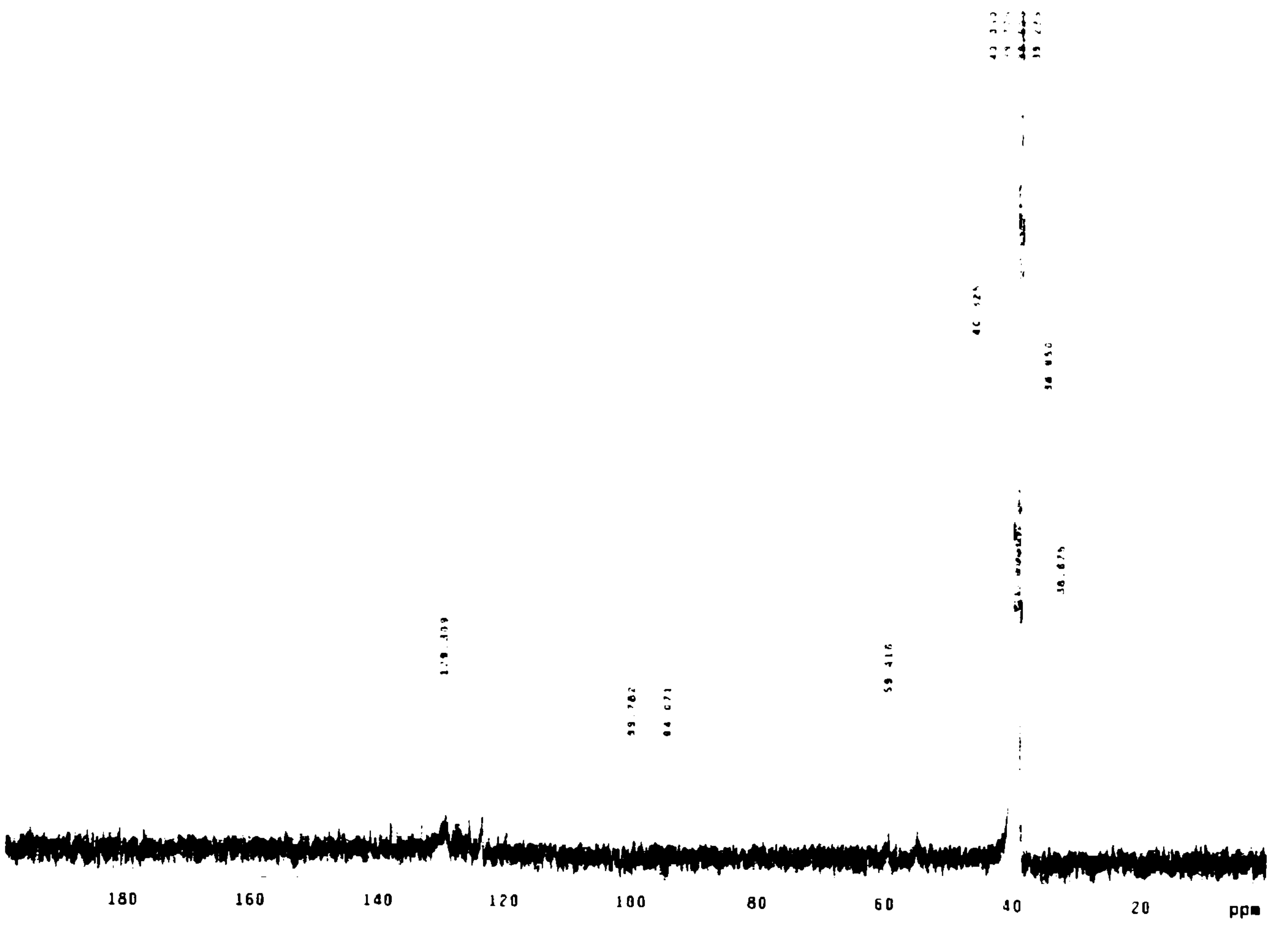
VII


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

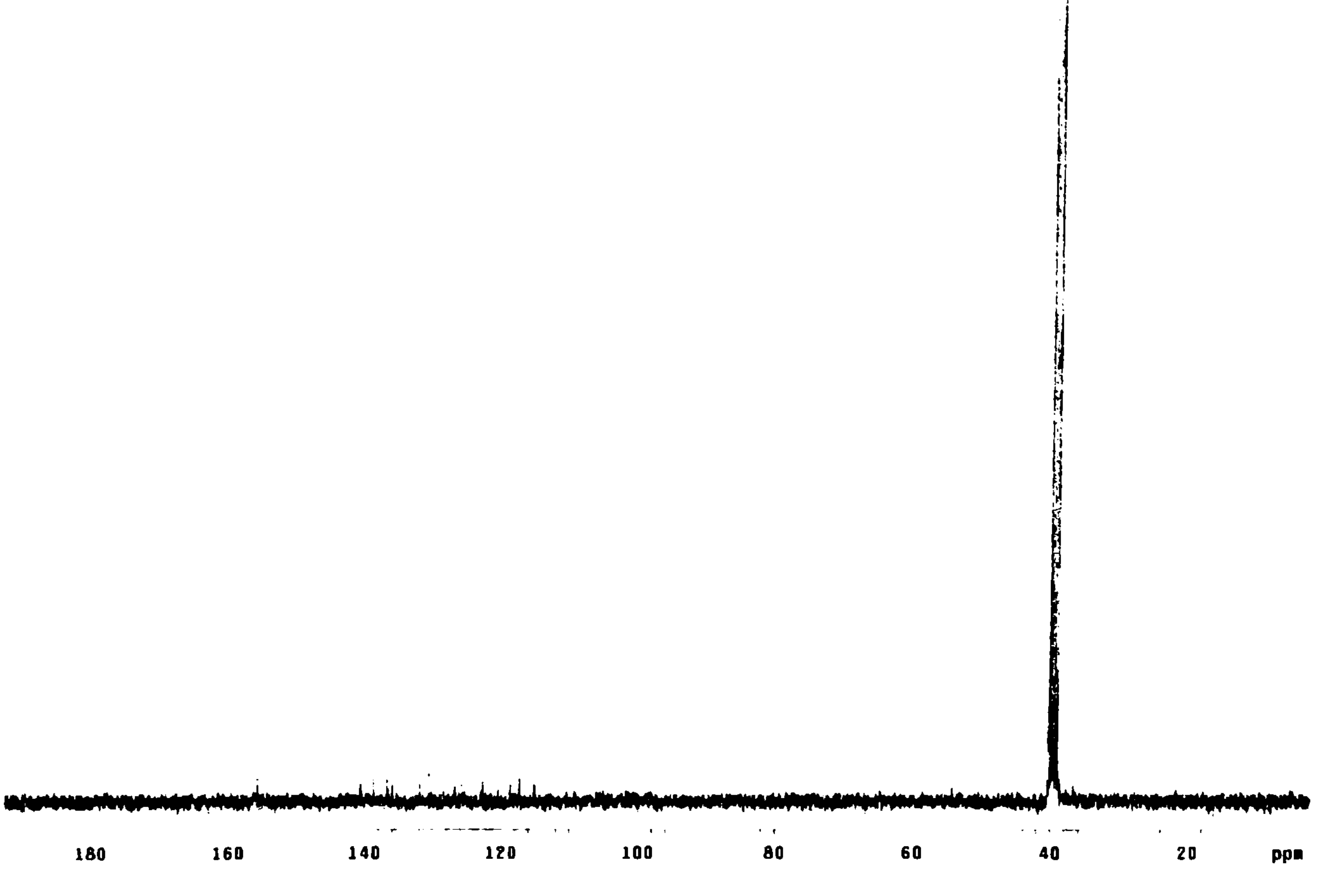
VIII


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

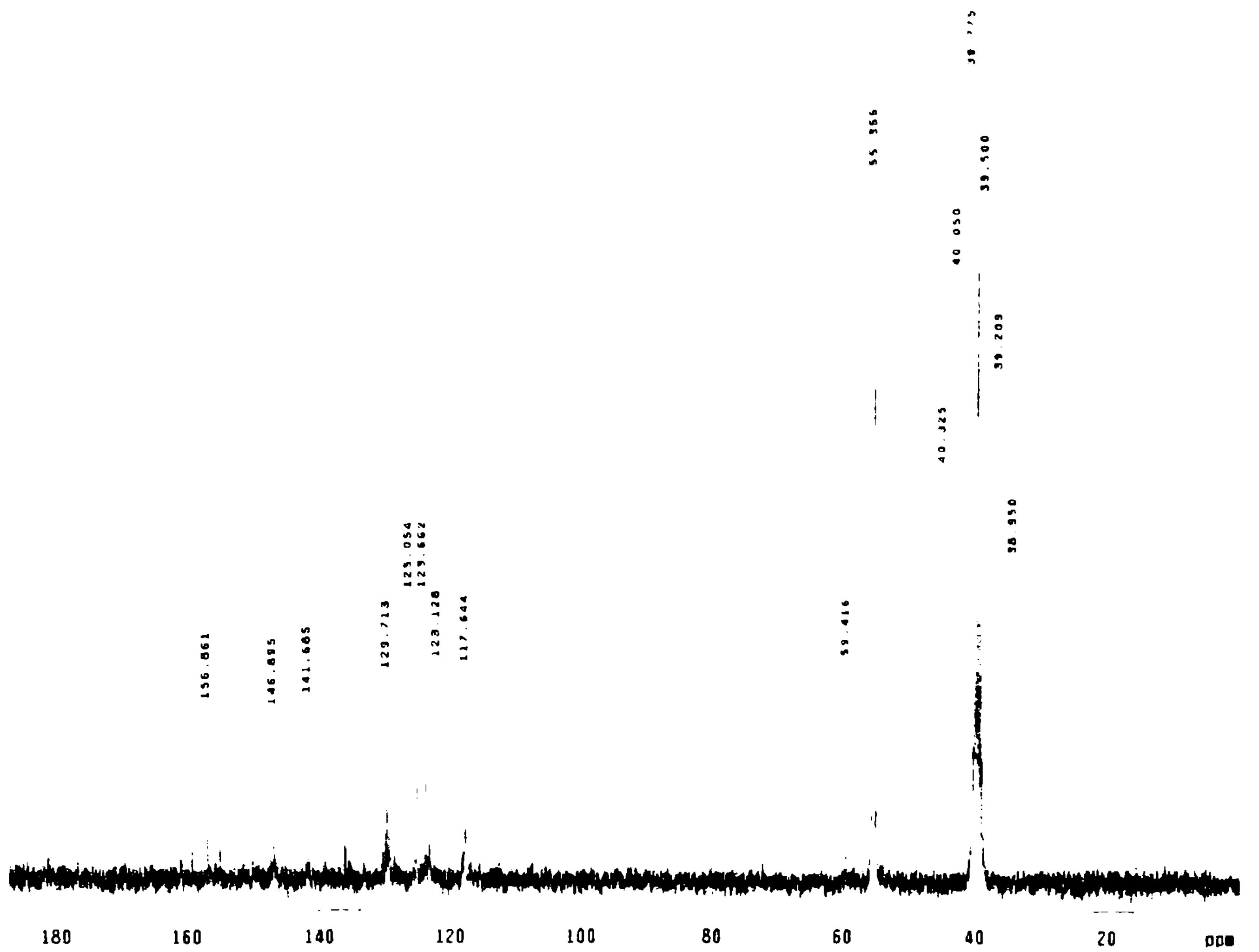
IX


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

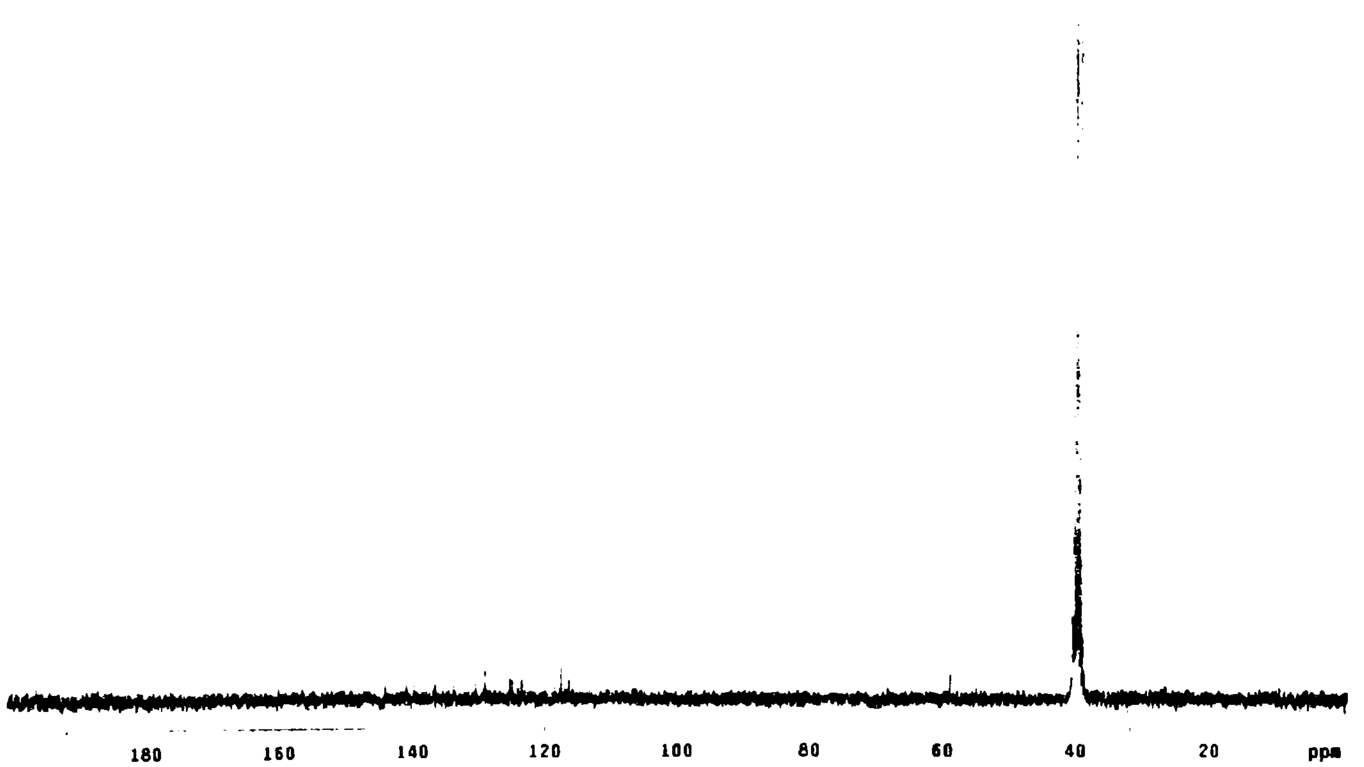
X


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

XI

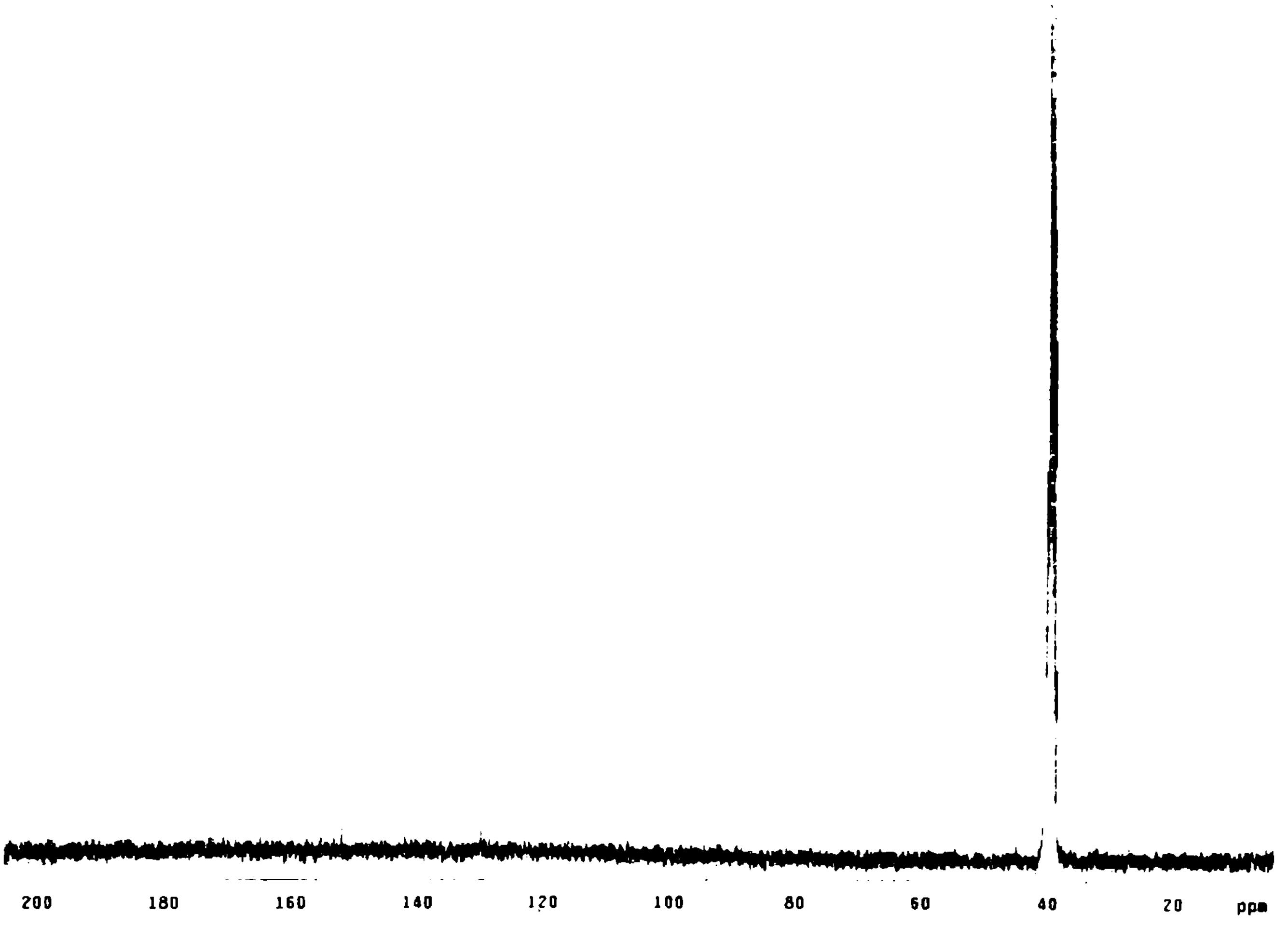

156.861
146.895
141.665
129.713
125.054
123.662
123.128
117.644
59.416
40.325
40.050
39.500
39.209
38.950
180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

XII


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

XIII

XIV



compuşilor (I-XII), poziţionarea atomilor de carbon corespunzători restului aromatic purtător al grupei reactive C-2' şi C-6' situaţi la δ=122,546-123,937 ppm, respectiv C-3' şi C-5' la δ=125,054-130,506 ppm.

Atomii de carbon ai grupei reactive sulfoxietilsulfonice se regăsesc în spectru după cum urmează C-7' la δ=54,219-55,478 ppm şi C-8' la δ=58,211-59,891 ppm.

În cazul compusului (XIII) se identifică semnalul corespunzător atomilor de carbon stilbenici situat la δ=125,342 ppm şi cel al atomului de carbon aromatic implicat în legătură cu grupa hidroxil situat la δ=160,213 ppm.

Pentru compusul ftalocianinic în spectrul ^{13}C-RMN se regăsesc semnalele atomilor de carbon ai restului reactiv, dar şi din restul ftalocianinic –C=N- la δ=118,314 ppm, iar cei implicaţi în legătură cu grupe sulfonice la δ=142,125 ppm.

Deplasările chimice în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi şi variaţia acestora în funcţie de substituenţii grefaţi susţin structurile propuse pentru compuşii studiaţi.

Concluzii

- A fost studiată şi extinsă gama coloranţilor reactivi vinilsulfonici derivaţi ai esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului, urmărindu-se influenţa parametrilor de reacţie asupra obţinerii sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzen-sulfonil)-etanolului şi comportarea acesteia la cuplare cu diferite componente hidroxi- şi amino- aromatice, precum şi stabilirea condiţiilor optime de condensare a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului cu sulfoclorura ftalocianinei de cupru.
- Deoarece unii compuşi sintetizaţi posedă grupe amino libere, aceştia se pot derivatiza prin reacţie cu 1,3,5-triclor-2,4,6-triazină, obţinându-se coloranţi reactivi

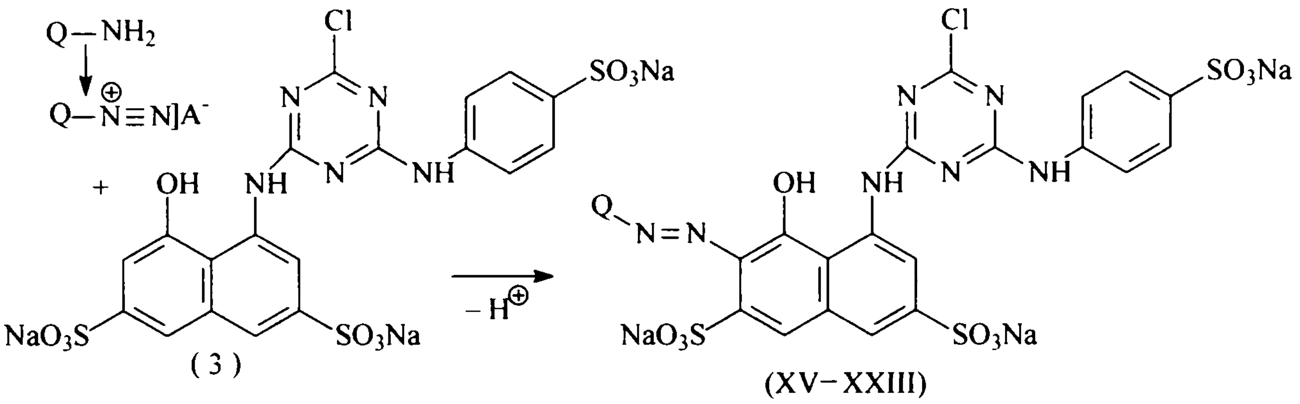
heterofuncţionali ale căror proprietăţi optice şi tinctoriale vor putea fi studiate prin comparaţie cu ale compuşilor prezentaţi.

- Coloranţii sintetizaţi prezintă rezistenţe la lumină relativ bune, evident cel mai stabil fiind cel cu structură ftalocianinică, toţi compuşii remarcându-se prin strălucirea şi puritatea nuanţelor, acoperind o gamă largă de la galben-verzui până la albastru-verzui.
- Au fost purificaţi prin cromatografie în strat subţire pe silicagel (stabilindu-se valorile R_f) şi caracterizaţi prin metode fizico-chimice o serie de 14 coloranţi reactivi vinilsulfonici(I-XIV).
- Spectrele IR au permis recunoaşterea tuturor secvenţelor structurale caracteristice evidenţiind aportul major al legăturilor de hidrogen, probabil de tip intramolecular pentru toţi coloranţii investigaţi. Acestea afectează în egală măsură grupările amino şi hidroxi grefate pe cromogen. În cazul compusului cu rest ftalocianinic au putut fi evidenţiate atât vibraţiile de schelet ale ciclului porfirinic, cât şi cele specifice grupării sulfonamidice ca element de legătură cu gruparea reactivă.
- S-au determinat spectrele ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN pentru toţi compuşii studiaţi. Acestea au evidenţiat în mod univoc pentru toţi coloranţii studiaţi prezenţa grupării reactive sulfato-etilsulfonice, precum şi elementele caracteristice ale cromogenului.
- Coloranţii reactivi vinilsulfonici cu structură azoică sintetizaţi au masă moleculară mică fapt care asigură coeficienţi de difuzie mari, gamă extinsă de culori, nuanţe strălucitoare, dar o afinitate relativ redusă faţă de fibră (vezi capitolul III.2).
- Colorantul reactiv vinilsulfonic cu structură ftalocianinică obţinut(XIV) conduce la nuanţe albastre-verzui foarte strălucitoare şi cu rezistenţă mare la lumină, dar din cauza masei moleculare mari difuzează greu. Îndepărtarea prin spălare a colorantului nefixat reactiv este dificilă, fapt care conduce la înrăutăţirea rezistenţelor umido-termice ale vopsirilor obţinute.
- Rezultatele obţinute în cazul rezistenţelor vopsirilor sunt bune şi foarte bune încadrându-se în categoria celor obţinute în mod obişnuit cu astfel de coloranţi.
- Din datele prezentate se observă că rezistenţele la lumină ale coloranţilor sintetizaţi sunt puternic influenţate de structura componentei de cuplare, iar rezistenţele vopsirilor la tratamente umido-termice sunt determinate de afinitatea faţă de fibra celulozică a colorantului nefixat reactiv.

II.3. SINTEZA COLORANŢILOR MONOCLORTRIAZINICI

În scopul extinderii paletei coloristice a coloranţilor reactivi de tip monoclortrazinic şi a îmbunătăţirii proprietăţilor coloristice şi tinctoriale au fost sintetizaţi 9 noi coloranţi monoazoici monoclortriazinici.

Metoda preparativă elaborată cuprinde: diazotarea unor amine primare aromatice mono şi polisubstituite cu substituenţi electronoacceptori (QNH_2 vezi tabelul II.3.1.) şi cuplare azoică cu o componentă de cuplare cu structură triazinică sintetizată pentru acest scop şi anume: acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, urmată de condiţionarea şi izolarea coloranţilor obţinuţi.



(3)

Schema II.10. Reacţia de obţinere a coloranţilor azoici reactivi monoclortriazinici

Diazotarea aminelor s-a efectuat în mod clasic şi anume: suspendarea şi dizolvarea aminei aromatice în mediu apos cu adaos de bicarbonat de sodiu, urmată de adăgarea de acid clorhidric la o temperatură adecvată formării clorhidratului aminei la un anumit raport molar, după care într-un anumit timp şi la o anumită temperatură se adaugă soluţia de nitrit de sodiu, după care se menţine la o anumită temperatură şi un anumit timp, determinat de consumul total al aminei[120].

Parametrii care influenţează mersul reacţiei de diazotare sunt:

- concentraţia aminei în masa de reacţie
- raportul molar amină aromatică: acid clorhidric
- raportul molar amină aromatică: nitrit de sodiu
- temperatura, timpul şi modul de adăugare a soluţiei de nitrit de sodiu
- temperatura şi timpul de perfectare a reacţiei de diazotare

În cadrul studiului de laborator au fost stabiliţi parametrii optimi pentru realizarea diazotării totale a aminelor aromatice şi anume:

- funcţie de bazicitatea aminei, raportul molar amină:acid clorhidric este 1:3,62 (compuşii XV, XIX, XXIII), 1:2,76 (compusul XVI) şi 1:2,52 (compuşii XVII şi XVIII)
- temperatura de formare a clorhidratului aminei este 0-5°C
- raportul molar amină aromatică: nitrit de sodiu este 1:1,02 şi 1:1,1 (compusul XVI)
- se diazotează cu soluţie apoasă de nitrit de sodiu 1 N, la o temperatură de 3-5°C şi ntr-un timp de picurare de 10-15 minute a soluţiei de nitrit in masa de reacţie
- reacţia de diazotare se perfectează la temperatura 8-10°C un timp de 0,5 ore, excepţie făcând compusul (XVI) cu un timp de 2 ore

Pentru realizarea reacţiei de cuplare s-au luat în considerare ambele variante cunoscute din literatură şi anume: introducerea sării de diazoniu a aminei aromatice peste cuplanta

condiţionată convenabil cu reglarea pH-ului la o anumită valoare şi la o anumită temperatură pentru a asigura consumul cât mai complet al sării de diazoniu – varianta cuplării directe; introducerea cuplantei condiţionate convenabil peste sarea de diazoniu a aminei aromatice la o anumită temperatură şi la un anumit pH – varianta cuplării indirecte.

Având în vedere că pentru a se realiza cuplarea în poziţia orto faţă de grupa OH grefată pe restul naftalinic, pH-ul indicat este neutru la slab alcalin, limitat şi de posibilitatea de hidroliză a atomului de clor din restul triazinic, componenta de cuplare: acidul 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic a fost utilizată ca sare trisodică sub formă de soluţie apoasă slab acidă cu pH = 5,5-6,5 şi cu o concentraţie de 4,4%.

În contextul modului de lucru general prezentat parametrii care influenţează desfăşurarea reacţiei de cuplare sunt:

- raportul molar amină aromatică: componentă de cuplare
- pH-ul sării de diazoniu
- modul de introducere a reactanţilor
- timpul de adăugare a reactanţilor
- temperatura şi timpul de reacţie

În ceea ce priveşte raportul molar amină aromatică: componentă de cuplare,acesta s-a variat sensibil în limitele 1:1 la 1:1,2 urmărindu-se consumul integral al sării de diazoniu, precum şi existenţa unui exces cât mai mic de cuplantă în masa de reacţie. Valoarea optimă stabilită este de 1;1,02, la valori mai mari ale raportului molar rămâne o cantitate mare de cuplantă în masa de reacţie, iar la valori mai mici ale acestuia rămâne o cantitate de sare de diazoniu nereacţionată care se poate descompune influenţând în mod negativ nuanţa colorantului finit prin ternarea acesteia.

Întrucât viteza reacţiei de cuplare a sărurilor de diazoniu ale aminelor aromatice utilizate cu componeta de cuplare cu structură hidroxinaftalen-clortriazinică depinde de pH-ul masei de reacţie şi creşte pentru valori ale pH-ului situate în domeniul neutru sau slab alcalin, s-a procedat la reducerea acidităţii sărurilor de diazoniu de la valoarea pH = 0,5 - 1 la valoarea pH= 4 - 4,5 prin adaos de soluţie de bicarbonat de sodiu 9%, pentru a asigura o cuplare menajantă, fără variaţii mari ale intervalului de pH.

Componenta de cuplare (acid liber) a fost utilizată sub forma soluţiei apoase a sării sale trisodice obţinută prin adaos de soluţie de bicarbonat de sodiu 9%, având o concentraţie de 4,4% şi pH = 5,5-6,5.

În experimentările efectuate s-au abordat cele două variante de cuplare directă şi indirectă, rezultatele cele mai bune obţinându-se prin introducea soluţiei de cuplantă aflată la pH slab acid peste soluţia de sare de diazoniu, în acest mod realizându-se un control riguros al consumului acesteia şi implicit determinarea timpului optim necesar reacţiei de cuplare la o anumită temperatură, corelat cu valorile pH-ului.

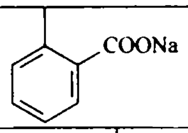
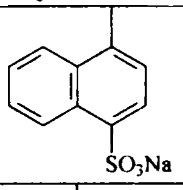
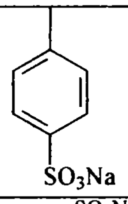
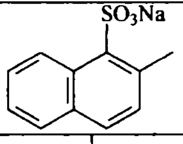
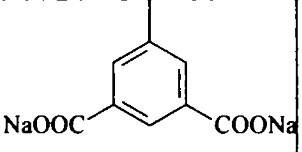
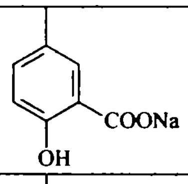
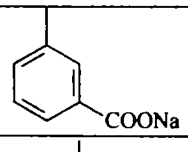
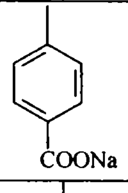
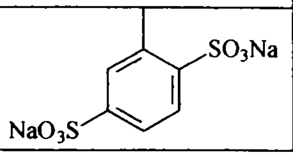
Pentru realizarea cât mai completă a reacţiei de cuplare, timpul de adăugare a reactanţilor s-a variat între 5 minute şi 0,5 ore. S-a constat că o adăugare continuă a unuia dintre reactanţi fără un control al pH-ului şi implicit o corecţie a acestuia determină o viteză de cuplare mai mică. S-a stabilit că timpul optim de adăugare a soluţiei de cuplantă concomitent cu controlul pH-ului este de 15 minute.

Un parametru de o deosebită importanţă pentru realizarea unei cuplări cât mai complete este timpul de reacţie determinat de consumul total a sării de diazoniu la pH optim şi la o anumită temperatură. În contextul respectării parametrilor optimi prezentaţi anterior, timpul de reacţie a fost variat între 0,5-4 ore pentru un domeniu de temperatură cuprins între 10 şi 25°C. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut prin realizarea reacţiei de cuplare la pH=7 folosindu-se ca agent de neutralizare soluţie de bicarbonat de sodiu 9% cu menţinerea temperaturii la 15-

20°C timpul de reacţie fiind de 0,5 ore, excepţie făcând compusul (XVI) la care timpul de reacţie este de 2 ore.

Sfârşitul reacţiei de cuplare se determină prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu în aureola colorantului salifiat pe hârtie cu o soluţie alcalină de acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic[121].

Tabelul II.3.1 Componentele de diazotare şi condiţiile de lucru pentru obţinerea coloranţilor reactivi monoclortriazinici (XV-XXIII)

Nr. compus	Q din componenta de diazotare	Cantitate diazotantă (g)	Temp. de cuplare (°C)	pH	Timp de reacţie (ore)	Randament (%)	p. t. (°C)
XV		1,34 (acid liber)	15-20	7	3,5	93	302 (desc.)
XVI		2,18 (acid liber)	15-20	7	4,5	90	287 (desc.)
XVII		1,7 (acid liber)	15-20	7	5	91	292 (desc.)
XVIII		2,18 (acid liber)	15-20	7	5	85	305 (desc.)
XIX		1,77 (acid liber)	15-20	7	5	88	272 (desc.)
XX		1,5 (acid liber)	15-20	7	4	95,5	283 (desc.)
XXI		1,34 (acid liber)	15-20	7	5	94	277 (desc.)
XXII		1,34 (acid liber)	15-20	7	5	85	285 (desc.)
XXIII		2,48 (acid liber)	15-20	7	4	92,5	275 (desc.)

Pentru izolarea coloranţilor din masele de reacţie de la faza de cuplare s-au abordat două variante de lucru: prin evaporare şi prin salefiere cu clorură de sodiu.

Izolarea coloranţilor prin evaporarea maselor de reacţie de la cuplare s-a efectuat la temperaturi de 35-40°C şi în timpi ce au variat între 24 şi 48 ore.

Salefierea s-a efectuat prin varierea cantităţii de clorură de sodiu utilizată pentru o cât mai completă precipitare a colorantului corelată însă cu o concentraţie finală cât mai mare în colorant chimic pur şi o nuanţă cât mai strălucitoare. În acest sens pentru salefiere s-au utilizat cantităţi variabile de clorură de sodiu cuprinse între 10-35% faţă de volumul masei de reacţie. Rezultatele cele mai bune atât din punct de vedere al purităţii, concentraţiei şi testelor coloristice s-au obţinut la efectuarea precipitării la temperatura ambiantă cu adaos de clorură de sodiu de 13% (compusul XV), de 20% (compuşii XVI-XVIII), de 22% (compusul XX) şi de 26% (compuşii XIX,XXI-XXIII) pentru timpi de agitare cuprinşi între 2 şi 4 ore. Coloranţii izolaţi prin filtrare s-au uscat la vid la 40°C şi s-au micronizat prin mojarare. Prin utlizarea variantei prin salefiere s-au obţinut produse cu o puritate mai avansată, respectiv cu un conţinut mai mic de coloranţi secundari în special colorant hidrolizat şi implicit cu concentraţii coloristice mai mari, selectându-se ca variantă optimă.

Randamentele obţinute precum şi condiţiile de lucru pentru obţinerea celor 9 noi coloranţi reactivi monoazoici monoclortriazinici sunt prezentate în tabelul II.3.1.

Tabelul II.3.2 Rezultatele spectroscopiei de absorbţie VIS (XV-XXIII)

Nr. compus	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
Masa moleculară (săruri de sodiu)	840,04	926,15	876,09	926,15	906,03	856,04	840,04	840,04	978,14
c x 10^5 (mol/l)	6,990	3,654	4,493	4,293	4,680	4,327	3,828	4,705	5,005
$\lambda_{max.}$ (nm)	515 / 544	544 / 565	515 / 534	522 / 547	512 / 536	532 / 561	509 / 537	518 / 541	515 / 528
lg $\varepsilon_{max.}$	4,090 / 4,120	4,257 / 4,223	4,279 / 4,284	4,253 / 4,270	4,091 / 4,101	4,060 / 4,071	4,037 / 4,049	4,045 / 4,047	4,178 / 4,178

Spectrele de absorbţie în domeniul vizibil prezintă două maxime de absorbţie cu diferenţa între lungimile de undă între 13-29 nm probabil corespunzătoare celor două forme hidroxi-azoică şi ceto-hidrazonică. Echilibrul tautomer determină probabil şi raportul dintre coeficienţii molari de absorbţie corespunzători fiecărui maxim de absorbţie[122-125].

Cel mai puternic efect batocrom se înregistrează pentru compuşii (XVI) şi (XX), cazuri în care lungimea de undă a maximului de absorbţie se situează la 565 nm, respectiv 561 nm. În primul caz, explicaţia acestui fapt constă în introducerea în structura colorantului prin intermediul componentei de diazotare a unui rest naftalenic cu efect de extindere a conjugării şi deci în final deplasarea batocromă a maximului de absorbţie. În cel de al doilea caz existenţa pe nucleul benzenic a unei grupe donoare de electroni în conjugare cu cromogenul, precum şi plasarea grupelor solubilizante cu efect atrăgător de electroni în poziţia meta faţă de grupa azo explică de asemenea obţinerea unei valori mari pentru lungimea de undă a maximului de absorbţie[126].

Cea mai scăzută valoare înregistrată pentru lungimea de undă a maximului de absorbţie se obţine în cazul compusului (XXIII) care are grefate pe nucleul benzenic din structura componentei de diazotare două grupe sulfonice cu efect electronoatrăgător explicând valoarea $\lambda_{max.}$=528 nm.

Comparând poziţia maximelor de absorbţie pentru compuşii (XVII) şi (XXII) a căror structură diferă prin existenţa în componenta de diazotare, în cazul primului a unei grupe sulfonice în poziţia 4 faţă de grupa azo, în timp ce în cazul celui de al doilea compus în poziţia 4 faţă de grupa azo este o grupă carboxil demonstrează efectul electronoatrăgător mult mai puternic exercitat de grupa sulfonică care are ca rezultat obţinerea unei lungimi de undă a maximului de absorbţie situată la 534 nm cu 7 nm mai mic decât cel obţinut în cazul compusului (XXII).

Comparând compuşii (XV), (XXI) şi (XXII) care diferă ca structură numai prin poziţia grupei carboxil faţă de grupa azo se observă că efectul batocrom cel mai puternic se obţine în ordine în cazul compusului (XV) ($\lambda_{max.}$=544 nm) apoi pentru compusul (XXII) ($\lambda_{max.}$=541 nm) şi în final pentru compusul (XXI) ($\lambda_{max.}$=537 nm), după cum poziţia grupei carboxil faţă de grupa azo este 2,4 sau 3.

Se observă de asemenea efectul hipercrom obţinut prin extinderea conjugării în cazul introducerii în structura colorantului a unui nucleu naftalenic în locul unuia benzenic, coeficienţii molari de absorbţie cei mai mari obţinându-se în cazul compuşilor (XVI) şi (XVIII).

Tabelul II.3.3 Valorile R_f pentru coloranţii reactivi monoclortriazinici (XV-XXIII)

Nr. compus	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
R_f	0,32	0,28	0,27	0,30	0,12	0,28	0,26	0,26	0,24

Urmărirea desfăşurării reacţiilor chimice şi verificarea purităţii coloranţilor obţinuţi s-a efectuat prin cromatografie pe strat subţire prin tehnica unidimensională ascendentă, utilizându-se ca fază staţionară Plastikfolien Silicagel G Merck, iar ca fază mobilă un amestec format din piridină:amoniac 17%:alcool n-amilic în raport 1,1:1:1 (vol/vol).

Obţinerea compuşilor unitari reclamă separarea amestecurilor obţinute în urma sintezei, prin cromatografie pe coloană utilizând ca fază staţionară Silicagel G Merck, iar ca fază mobilă acelaşi amestec utilizat la cromatografia pe strat subţire.

Conţinutul în carbon, hidrogen şi azot s-a determinat cu un analizor Carlo-Erba M 1106, iar conţinutul în sulf prin combustie Schoniger.

În urma efectuării analizei elementale pe produsele purificate prin metoda descrisă în partea experimentală, s-a costatat o bună concordanţă între valorile obţinute experimental şi cele calculate teoretic.

Tabelul II.3.4 Rezultatele analizei elementale (XV-XXIII)

Nr. com-pus	Formula brută	Masa moleculară	Analiza elementală (%)							
			C		H		N		S	
			Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
XV	$C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{12}S_3$	840,04	37,17	36,95	1,68	1,52	11,67	11,35	11,45	11,74
XVI	$C_{29}H_{16}ClN_7Na_4O_{13}S_4$	926,15	37,61	37,42	1,74	1,58	10,59	10,35	13,85	13,97
XVII	$C_{25}H_{14}ClN_7Na_4O_{13}S_4$	876,09	34,27	34,04	1,61	1,47	11,19	11,01	14,64	14,87
XVIII	$C_{29}H_{16}ClN_7Na_4O_{13}S_4$	926,15	37,61	37,36	1,74	1,52	10,59	10,42	13,85	14,05
XIX	$C_{27}H_{13}ClN_7Na_5O_{14}S_3$	906,03	35,79	35,54	1,45	1,31	10,82	10,68	10,62	10,77
XX	$C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{13}S_3$	856,04	36,48	36,32	1,65	1,59	11,45	11,23	11,24	11,43
XXI	$C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{12}S_3$	840,04	37,17	36,89	1,68	1,45	11,67	11,35	11,45	11,48
XXII	$C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{12}S_3$	840,04	37,17	37,02	1,68	1,49	11,67	11,48	11,45	11,51
XXIII	$C_{25}H_{13}ClN_7Na_5O_{16}S_5$	978,14	30,70	30,56	1,34	1,27	10,02	9,89	16,39	16,45

În ceea ce priveşte spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu efectuate pentru coloranţii azoici reactivi monoclortriazinici în pastilă de bromură de potasiu pot fi identificate cu uşurinţă benzile caracteristice scheletului de bază al componentei de cuplare pentru toţi compuşii sintetizaţi, precum şi elementele structurale ale componentelor de diazotare.

În spectrul de absorbţie în domeniul infraroşu, vibraţia de întindere a grupei hidroxil este identificată uşor ca bandă largă spre deosebire de cea a grupei amino care este relativ îngustă. Şi în acest caz din cauza existenţei legăturilor de hidrogen diferenţa între cele două grupări este greu de făcut. Pentru compuşii studiaţi grupele hidroxil prezintă legături de

hidrogen intramoleculare datorită vecinătăţii grupei azo, astfel că apar benzi largi corespunzătoare vibraţiei de întindere a grupei hidroxil (ν_{OH}) care se suprapun cu benzile vibraţiilor de întindere ale grupei amino secundare din legăturile restului triazinic şi cu benzile vibraţiei de valenţă a atomilor de hidrogen aromatici. Benzile combinate astfel apărute se situează la 3405-3450 cm^{-1}.

În cazul tuturor compuşilor investigaţi banda largă şi foarte intensă situată la 1600-1615 cm^{-1} corespunde suprapunerii benzilor vibraţiilor scheletului inelelor aromatice izolate şi condensate, cu vibraţiile asimetrice ale legăturii carbonilice din acizii carboxilici utilizaţi drept componente de diazotare în cazul compuşilor (XV) şi (XIX-XXII).

Banda foarte largă ŞI intensă situată în zona 1180-1200 cm^{-1} şi prezentă în spectrele IR ale tuturor compuşilor studiaţi rezultă prin suprapunerea mai multor vibraţii, contribuţia majoritară fiind dată de vibraţia de valenţă asimetrică a grupelor sulfonice şi de asemenea de vibraţia de valenţă a grupei fenolice ($\nu_{C\text{-}OH}$).

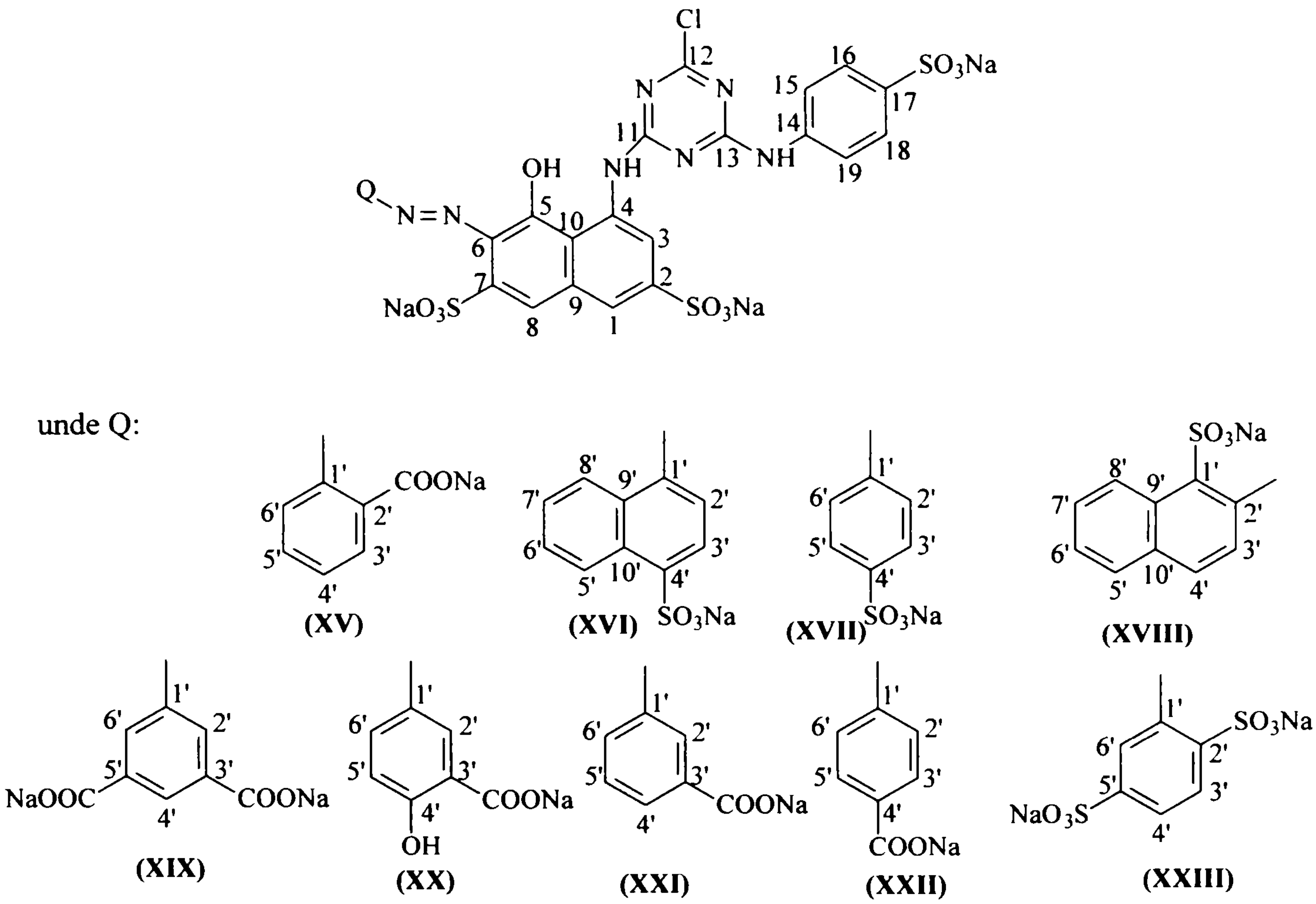
Tabelul II.3.5 Rezultatele spectrometriei de absorbţie IR pentru coloranţii (XV-XXIII)

Nr. compus	Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi
XV	3420f.i., 1605f.i., 1582f.i., 1560f.i., 1540f.i., 1522i, 1490f.i., 1475f.i., 1438f.i., 1427i, 1402f.i., 1395f.i., 1360i, 1322m, 1180f.i., 1115i, 1037f.i., 1010m, 992s, 973m, 942s, 911s, 882m, 850s, 825m, 795m, 787m, 755s, 708m, 665i, 608m, 545m, 510s, 440s, 414s
XVI	3440f.i., 1602f.i., 1573m, 1535f.i., 1485f.i., 1470f.i., 1420m, 1400i, 1352i, 1315s, 1310s, 1200f.i., 1122m, 1110m, 1040f.i., 1012m, 980s, 950s, 930s, 880m, 825m, 790m, 860m, 710m, 685m, 680m, 667i, 625i, 545m, 510s, 467s, 410m
XVII	3420f.i., 1612f.i., 1535f.i., 1480f.i., 1420m, 1408i, 1390m, 1355m, 1322m, 1303s, 1194f.i., 1118f.i., 1033f.i., 1002m, 990s, 965s, 903s, 885m, 833i, 790s, 775s, 705i, 678m, 627i, 560s, 515s, 467s, 410m
XVIII	3405f.i., 1615f.i., 1590s, 1572s, 1535f.i., 1482m, 1455i, 1450i, 1420m, 1395f.i., 1352i, 1327m, 1315m, 1287s, 1195f.i., 1120i, 1035f.i., 1005m, 985s, 970m, 935s, 905s, 897s, 825m, 785m, 710m, 662i, 620m, 605i, 560s, 505s, 457s, 432s
XIX	3450f.i., 1605f.i., 1535f.i., 1505f.i., 1487f.i., 1465i, 1435m, 1405i, 1370s, 1355i, 1327m, 1285s, 1200f.i., 1172f.i., 1114i, 1025f.i., 1000s, 957s, 892s, 830s, 815s, 775m, 762s, 733s, 700m, 663m, 650m, 623m, 600s, 560s, 525s, 465s
XX	3440f.i., 1603f.i., 1580f.i., 1540f.i., 1515f.i., 1487f.i., 1472f.i., 1435m, 1400i, 1382i, 1358f.i., 1285i, 1185f.i., 1120f.i., 1035f.i., 1005s, 910s, 885s, 822m, 783m, 705s, 668i, 635m, 600s, 555s, 514s, 460s, 420m
XXI	3425f.i., 1605f.i., 1590f.i., 1575f.i., 1554i, 1533f.i., 1488f.i., 1465m, 1420s, 1383f.i., 1359f.i., 1325s, 1297s, 1263s, 1190f.i., 1123m, 1110m, 1100i, 1033f.i., 1000m, 965s, 930s, 885s, 863s, 820m, 785m, 760m, 700i, 665m, 610m, 560s, 515s, 470s, 415m
XXII	3435f.i., 3395f.i., 1600f.i., 1575f.i., 1560f.i., 1537f.i., 1475f.i., 1465m, 1385i, 1370f.i., 1358i, 1320s, 1195f.i., 1150m, 1120m, 1105s, 1032f.i., 1003m, 980s, 965s, 897s, 825m, 780m, 762m, 705i, 665f.i., 622m, 605m, 540s, 505s, 455s, 410s
XXIII	3420f.i., 1605f.i., 1568f.i., 1542f.i., 1468f.i., 1415m, 1405m, 1375m, 1360i, 1310m, 1185f.i., 1110m, 1032f.i., 1005s, 995m, 960m, 912s, 880s, 820i, 775i, 710i, 660f.i., 605i, 560s, 515s, 495s, 440s, 415s

Spectrele de absorbţie în infraroşu mai prezintă ca elemente caracteristice vibraţia de schelet caracteristică arenelor disubstituite situată la 815-830 cm^{-1}. Se remarcă în acest caz slaba influenţă a structurii cromogenului asupra poziţiei acestei benzi în spectru, manifestându-se şi în acest caz rolul de componentă separatoare al restului aminotriazinic[152].

Vibraţia de valenţă simetrică a grupei carbonilice din compuşii carboxilici se manifestă în spectru prin apariţia unor benzi situate la 1383-1405 cm^{-1}. Mai trebuie menţionate şi vibraţiile simetrice ale grupelor sulfonice situate ca benzi intense la 1025-1040 cm^{-1}, dar şi vibraţiile de întindere ($\nu_{C\text{-}N}$) situate la 1352-1350 cm^{-1}.

Caracteristic elementelor structurale de tipul inelelor aromatice condensate din componenta de cuplare, precum şi restului triazinic sunt vibraţiile de valenţă ($\nu_{C=C}$, ν_{C-N}) de la 1535-1590 cm^{-1}, respectiv 1400-1438 şi 1455-1488 cm^{-1}. Benzile caracteristice vibraţiei de deformaţie în afara planului (γ_{CH}) şi dependente de tipul de substituţie se situează la 700-882 cm^{-1}.



Schema II.11. Localizarea atomilor pentru spectrele ^{1}H şi ^{13}C-RMN

Atribuirea semnalelor ^{1}H-RMN a fost realizată având în vedere intensitatea şi multiplicitatea picurilor în condiţii de decuplare "off resonance", iar valorile deplasărilor au fost verificate în urma experimentelor de decuplare selectivă a protonilor. Încă de la început trebuie precizat faptul că datorită solubilităţii relativ scăzute în solventul deuterat (dimetilsulfoxid) spectrele conţin semnale cuplate şi multipleţi în care protonii magnetic neechivalenţi dau semnale confundate a căror rezolvare a necesitat şi o înregistrare a spectrelor în acid sulfuric deuterat şi efectuarea de comparaţii între spectre.

Examinarea spectrelor ^{1}H-RMN a condus la concluzia că în $(CD_3)_2SO$, protonii din componenta de cuplare, respectiv din restul cu structură naftalenică sunt singleţi, cei din poziţiile H-1 şi H-8 fiind puternic dezecranaţi de vecinătatea grupelor sulfonice, ei situându-se la o valoare a deplasării δ=7,80-8,17 ppm, de cele mai multe ori făcând parte dintr-un multiplet. Mai ecranat şi în multe cazuri uşor de identificat în spectru, protonul H-3 se situează ca singlet la o valoare a deplasării δ=7,47-7,54 ppm(anexa II).

Tabel II.3.6 Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN pentru coloranţii (XV-XXIII)

Nr. compus	^{1}H-RMN ($(CD_3)_2SO$)
XV	NH - 4,19 (s); OH – 5,20 (s); COOH – 10,46 (s); OH (chelatic) – 9,17 (s); H-4' – 7,18 (t) J_o=7,4 Hz; H-15,H-19 – 7,37-7,50 (m); H-3 – 7,54 (s); H-16,H-18 – 7,61 (d); H-1,H-8,H-2',H-3' –7,8-8,17 (m); H-5' – 8,33 (d) J_o=8,15 Hz
XVI	NH - 4,19 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,20 (s); H-1,H-3,H-15,H-16,H-18,H-19,H-5',H-6',H-7',H-8' – 7,50-7,88 (m); H-8 – 7,92 (s); H-16,H-18 – 7,61 (d); H-2',H-3' – 8,03-8,30 (m)
XVII	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,20 (s); H-15,H-19 – 7,43 (d); H-1,H-3,H-8,H-16,H-18 – 7,52-7,85 (m); H-2',H-3',H-5',H-6' – 8,00-8,50 (m)
XVIII	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,15 (s); H-1,H-3,H-8,H-15,H-19,H-5',H-6',H-7',H-8' – 7,40-7,70 (m); H-16,H-18 – 7,87 (d) J_o=7,8 Hz; H-4' – 7,94 (d) J_o=9,33 Hz; H-3' – 8,73 (d) J_o=9,2 Hz
XIX	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,15 (s); COOH – 10,62 (s); H-3 – 7,52 (s); H-1,H-8,H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,59-7,77 (m); H-2',H-4',H-6' – 8,28-8,34 (m)
XX	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,12 (s); COOH – 10,56 (s); H-15,H-19 – 6,84 (d); H-3 – 7,47 (s); H-1,H-16,H-18 – 7,52-7,80 (m); H-5' – 7,89 (d) J_o=8,85 Hz; H-8,H-6' – 7,90-8,15 (m); H-2' – 8,70 (s)
XXI	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,18 (s); COOH – 10,58 (s); H-3,H-15,H-19 – 7,40-7,55 (m); H-5',H-16,H-18 – 7,55-7,85 (m); H-1,H-8 – 7,90-8,10 (m); H-4',H-6' – 8,20-8,50 (m); H-2' – 8,80 (s)
XXII	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,20 (s); COOH – 10,58 (s); H-3 – 7,49 (s); H-1,H-8,H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,57-7,69 (m); H-1',H-6' – 7,82 (d) J_o=8,32 Hz; H-3',H-5' – 7,98 (d) J_o=8,00 Hz
XXIII	NH - 4,20 (s); OH – 5,20 (s); OH (chelatic) – 9,20 (s); H-15,H-19 – 7,44 (d) J_o=7,30 Hz; H-3 – 7,53 (s); H-1,H-8,H-16,H-18,H-3',H-4' – 7,53-8,00 (m); H-6' – 8,51 (s)

Restul aromatic de acid sulfanilic legat de ciclul triazinic prezintă doi dubleţi identificaţi în multipletul prezent în zona deplasărilor chimice situată în majoritatea cazurilor la δ=7,40-7,90 ppm. Din mărimea constantelor de cuplaj *orto*, J_o=7,30-7,80 Hz şi conform rezultatelor obţinute prin integrarea picurilor se confirmă atribuirea acestor semnale protonilor precizaţi.

În cazul componentelor de diazotare protonii din structură sunt puternic dezecranaţi atât de vecinătatea grupei azo, cât şi de prezenţa grupelor sulfonice sau carboxilice cu efect electronoatrăgător, astfel că aceştia se situează în spectru la o valoare a deplasării δ=8,00-8,70 ppm, de cele mai multe ori ca multipleţi şi având o mărime a constantei de cuplaj *orto*, J_o=8,00-8,70 Hz. Se remarcă în acest context identificarea uşoară a dubletului H-5'=8,33 ppm, J_o=8,15 Hz în cazul compusului (XV), dubleţii din compusul (XVIII) H-4'=7,94 ppm, J_o=9,33 Hz, respectiv H-3'=8,73 ppm, J_o=9,2 Hz, pentru compusul (XX) dubletul H-5'=7,89 ppm, J_o=8,85 Hz şi singletul H-2'=8,70 ppm, pentru compusul cu structura (XXI) singletul H-2'=8,80 ppm, pentru compusul (XXII) dubleţii H-1',H-6'=7,82 ppm, J_o=8,32 Hz şi H-3',H-5'=7,98 ppm, J_o=8,00 Hz, iar în cazul compusului (XXIII), singletul corespunzător H-6'=8,51 ppm.

Tabel II.3.7 Rezultatele spectrometriei ^{13}C-RMN pentru coloranţii (XV-XXIII)

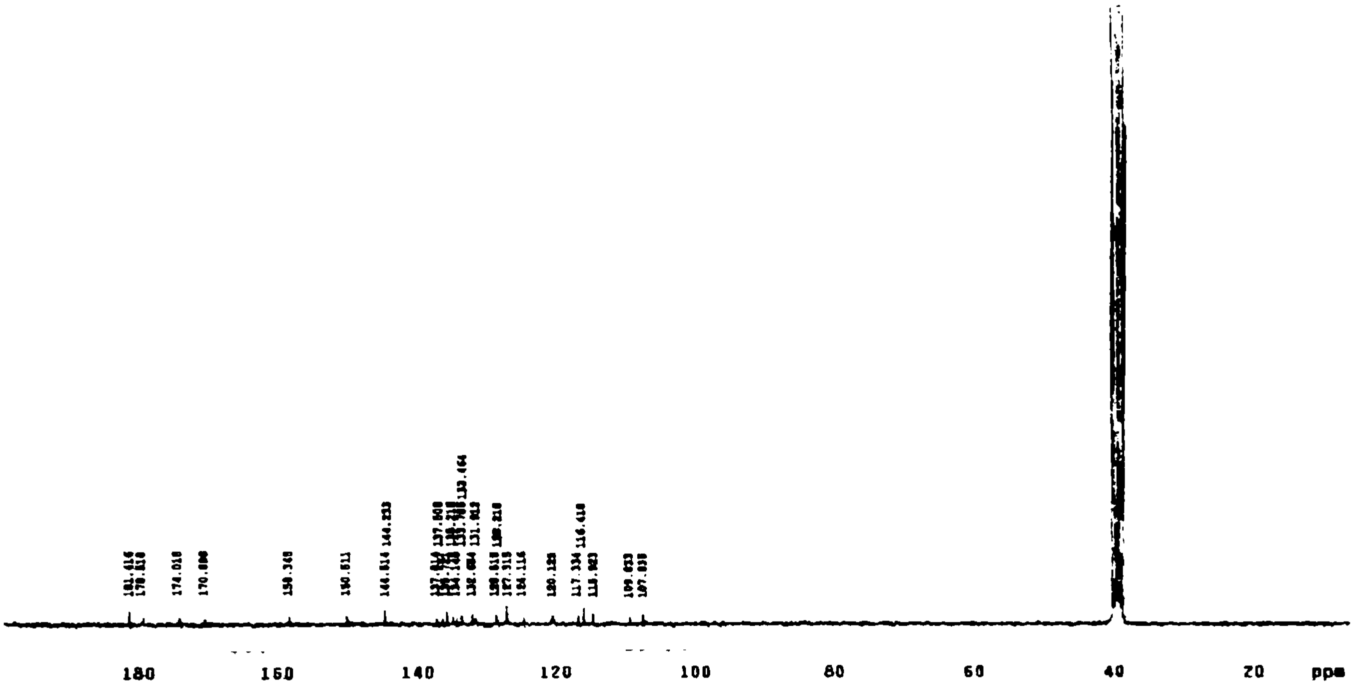
Nr. compus	^{13}C-RMN (($(CD_3)_2SO$) – (ppm)
XV	C_1=115.923; C_2=144.233; C_3=107.835; C_4=135.721; C_5=137.814; C_6=128.515; C_7=137.508; C_8=120.125; C_9=135.218; C_{10}=109.833; C_{11}=181.416; C_{12}=174,015; C_{13}=178.518; C_{14}=150,511; C_{15}=116.418; C_{16}=128.218; C_{17}=133,785; C_{18}=127,315; C_{19}=117.334; $C_{1'}$=157.345; $C_{2'}$=132.654; $C_{3'}$=133.464; $C_{4'}$=131.912; $C_{5'}$=134,145; $C_{6'}$=124.116; COOH=170,898
XVI	C_1=115.813; C_2=143.785; C_3=107.903; C_4=137,114; C_5=138,219; C_6=129.616; C_7=141.110; C_8=120,197; C_9=136,423; C_{10}=112,011; C_{11}=181,907; C_{12}=174,518; C_{13}=179,325; C_{14}=153,341; C_{15}=115,603; C_{16}=127,555; C_{17}=134,218; C_{18}=126,445; C_{19}=118.105; $C_{1'}$=158,345; $C_{2'}$=118,546; $C_{3'}$=125,216; $C_{4'}$=143,358; $C_{5'}$=126,685; $C_{6'}$=126.517; $C_{7'}$=125,919; $C_{8'}$=128,455; $C_{9'}$=128,978; $C_{10'}$=129,301
XVII	C_1=115,576; C_2=144,103; C_3=108,195; C_4=136,018; C_5=138,099; C_6=129,518; C_7=136,218; C_8=119,878; C_9=134,813; C_{10}=114,510; C_{11}=182,319; C_{12}=171,011; C_{13}=177,903; C_{14}=151,816; C_{15}=115,893; C_{16}=128,103; C_{17}=133,010; C_{18}=126,219; C_{19}=117,433; $C_{1'}$=157,314; $C_{2'}$=124,010; $C_{3'}$=126,613; $C_{4'}$=145,733; $C_{5'}$=126,675; $C_{6'}$=124,911
XVIII	C_1=115,646; C_2=144,035; C_3=108,323; C_4=135,816; C_5=138,311; C_6=128,835; C_7=137,614; C_8=119,533; C_9=135,829; C_{10}=114,515; C_{11}=182,103; C_{12}=171,215; C_{13}=178,303; C_{14}=150,911; C_{15}=116,309; C_{16}=128,108; C_{17}=133,516; C_{18}=127,109; C_{19}=116,903; $C_{1'}$=135,312; $C_{2'}$=148,987; $C_{3'}$=118,543; $C_{4'}$=131,437; $C_{5'}$=128,657; $C_{6'}$=126,078; $C_{7'}$=126,569; $C_{8'}$=126,654; $C_{9'}$=129,346; $C_{10'}$=136,399
XIX	C_1=115,909; C_2=144,305; C_3=108,035; C_4=134,714; C_5=137,903; C_6=130,513; C_7=136,080; C_8=119,918;C_9=134,606; C_{10}=114,710; C_{11}=182,214; C_{12}=172,013; C_{13}=177,813; C_{14}=151,303; C_{15}=116,414; C_{16}=127,514; C_{17}=133,177; C_{18}=126,508; C_{19}=117,144; $C_{1'}$=156,911; $C_{2'}$=132,145; $C_{3'}$=140,767; $C_{4'}$=140,010; $C_{5'}$=140,898; $C_{6'}$=132,343; COOH=170,802
XX	C_1=115,244; C_2=144,419; C_3=108,211; C_4=135,987; C_5=138,285; C_6=129,703; C_7=136,411; C_8=119,968; C_9=134,618; C_{10}=114,529; C_{11}=184,011; C_{12}=171,913; C_{13}=178,018; C_{14}=151,286; C_{15}=115,743; C_{16}=127,119; C_{17}=134,010; C_{18}=126,177; C_{19}=117,086; $C_{1'}$=147,345; $C_{2'}$=128,154; $C_{3'}$=125,764; $C_{4'}$=164,121; $C_{5'}$=116,245; $C_{6'}$=128,716; COOH=173,231
XXI	C_1=115,090; C_2=144,179; C_3=108,003; C_4=136,107; C_5=138,175; C_6=130,010; C_7=136,299; C_8=118,710; C_9=134,226; C_{10}=115,177; C_{11}=182,313; C_{12}=171,677; C_{13}=177,687; C_{14}=152,019; C_{15}=115,916; C_{16}=127,613; C_{17}=133,797; C_{18}=126,443; C_{19}=117,818; $C_{1'}$=154,701; $C_{2'}$=127,399; $C_{3'}$=138,523; $C_{4'}$=135,301; $C_{5'}$=131,645; $C_{6'}$=127,319; COOH=172,112
XXII	C_1=115,519; C_2=143,898; C_3=108,025; C_4=135,185; C_5=138,144; C_6=130,473; C_7=136,010; C_8=119,223; C_9=134,090; C_{10}=115,696; C_{11}=182,144; C_{12}=170,331; C_{13}=176,098; C_{14}=152,586; C_{15}=115,783; C_{16}=126,813; C_{17}=133,418; C_{18}=126,267; C_{19}=116,916; $C_{1'}$=157,101; $C_{2'}$=124,932; $C_{3'}$=133,485; $C_{4'}$=140,416; $C_{5'}$=133,433; $C_{6'}$=124,878; COOH=172,345
XXIII	C_1=115,413; C_2=143,927; C_3=108,216; C_4=135,076; C_5=138,013; C_6=130,313; C_7=136,177; C_8=120,080; C_9=133,908; C_{10}=115,787; C_{11}=180,123; C_{12}=170,033; C_{13}=178,141; C_{14}=152,133; C_{15}=115,835; C_{16}=126,787; C_{17}=133,809; C_{18}=126,303; C_{19}=116,211; $C_{1'}$=151,655; $C_{2'}$=141,529; $C_{3'}$=127,909; $C_{4'}$=129,805; $C_{5'}$=149,603; $C_{6'}$=121,854

Semnalele corespunzătoare protonilor grupei hidroxil şi amino secundară se identifică în spectru ca singleţi situaţi la o valoare a deplasării δ=5,20 ppm, respectiv δ=4,19-4,20 ppm. Pentru compuşii care conţin în moleculă grupe carboxil (compuşii XV, XIX-XXII) protonul acestei grupe rezonează la o valoare a deplasării δ=10,46-10,58 ppm.

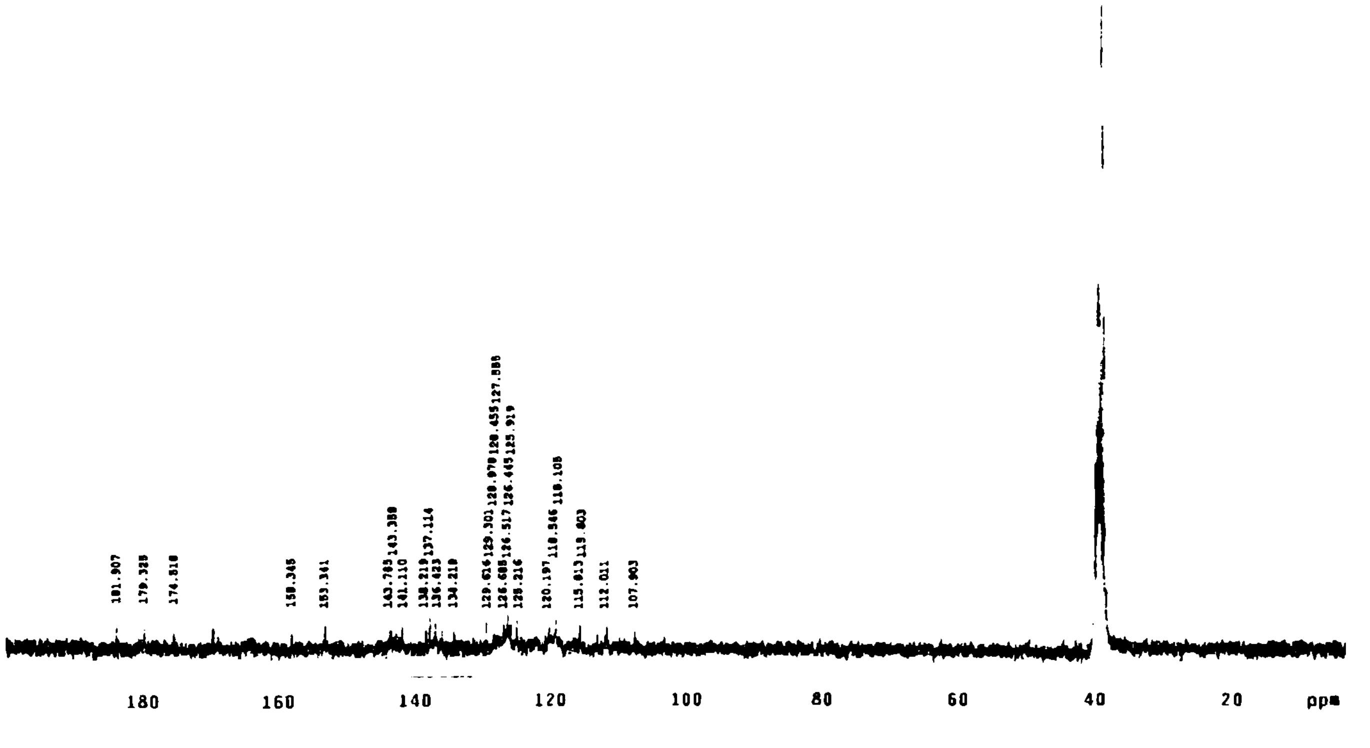
Pentru toţi compuşii conform informaţiilor furnizate de spectrul COSY (Homonuclear Correlation) se stabileşte poziţia protonilor confirmându-se influenţa diferiţilor substituenţi existenţi asupra deplasării la care se regăsesc aceştia. Multiplicitatea semnalelor, scindările acestora şi constantele de cuplaj confirmă poziţia acestor protoni.

Fig.. II.3.1. Spectrele ^{13}C-RMN ale compuşilor (XV – XXIII)

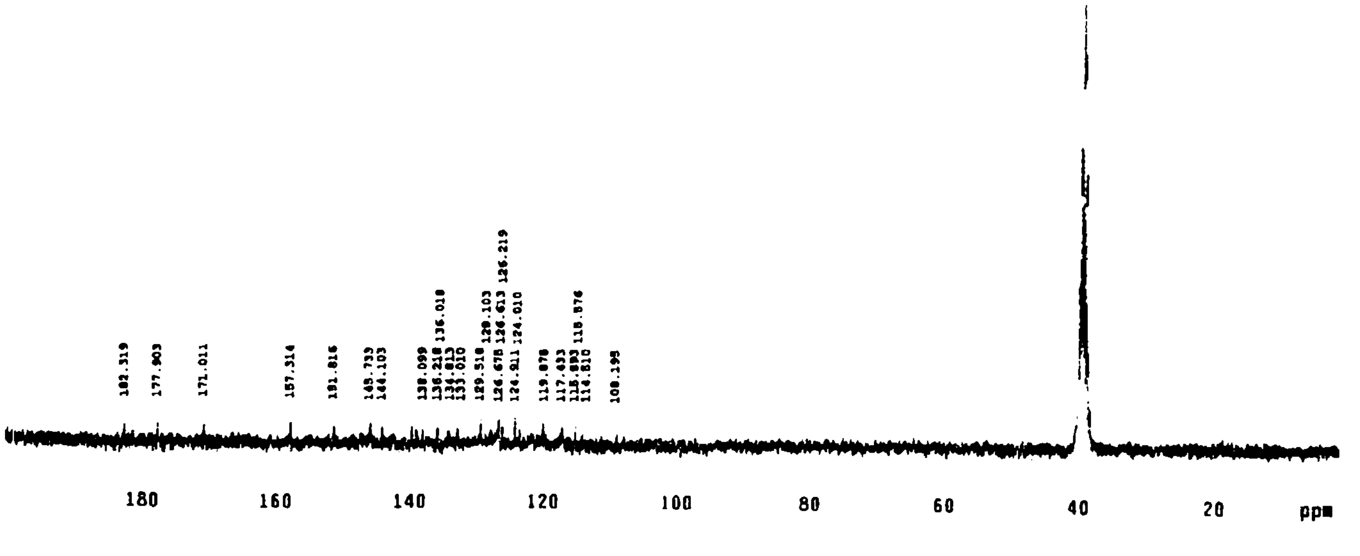
XV



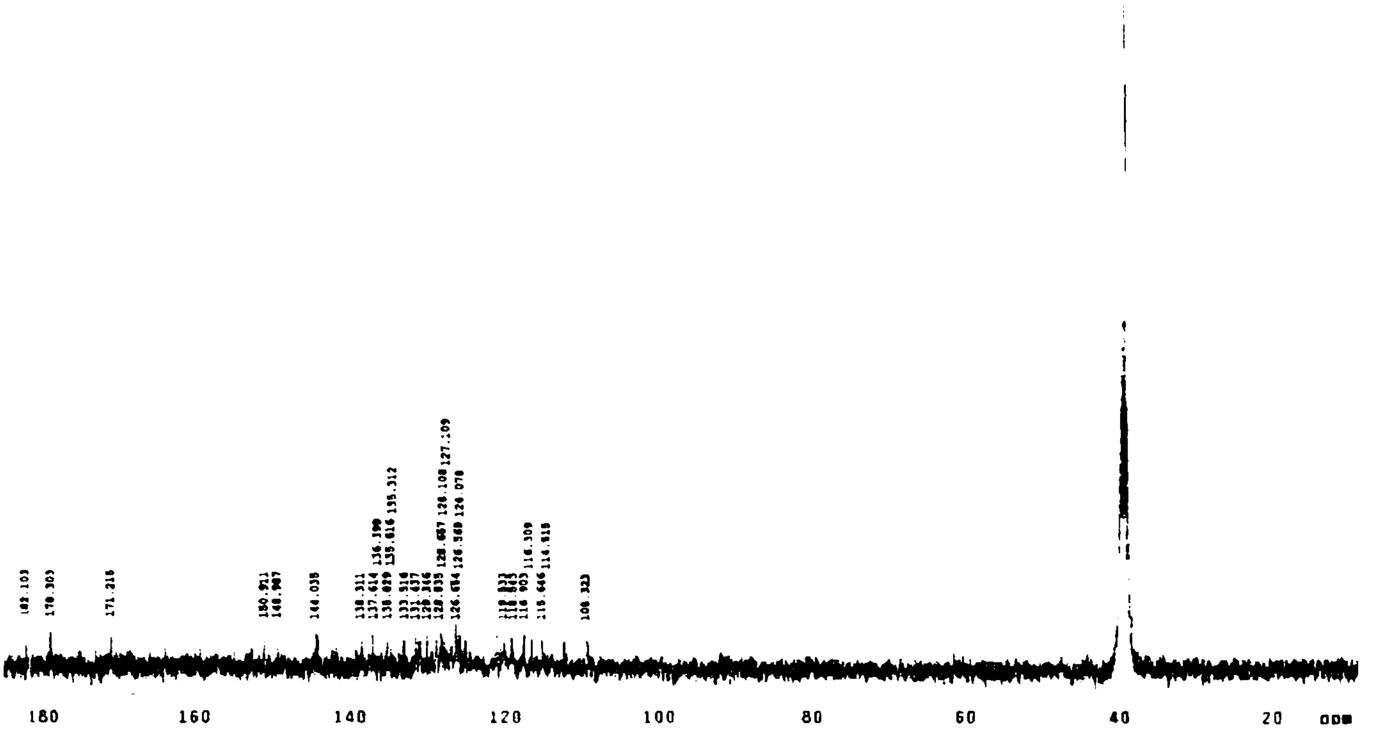
XVI



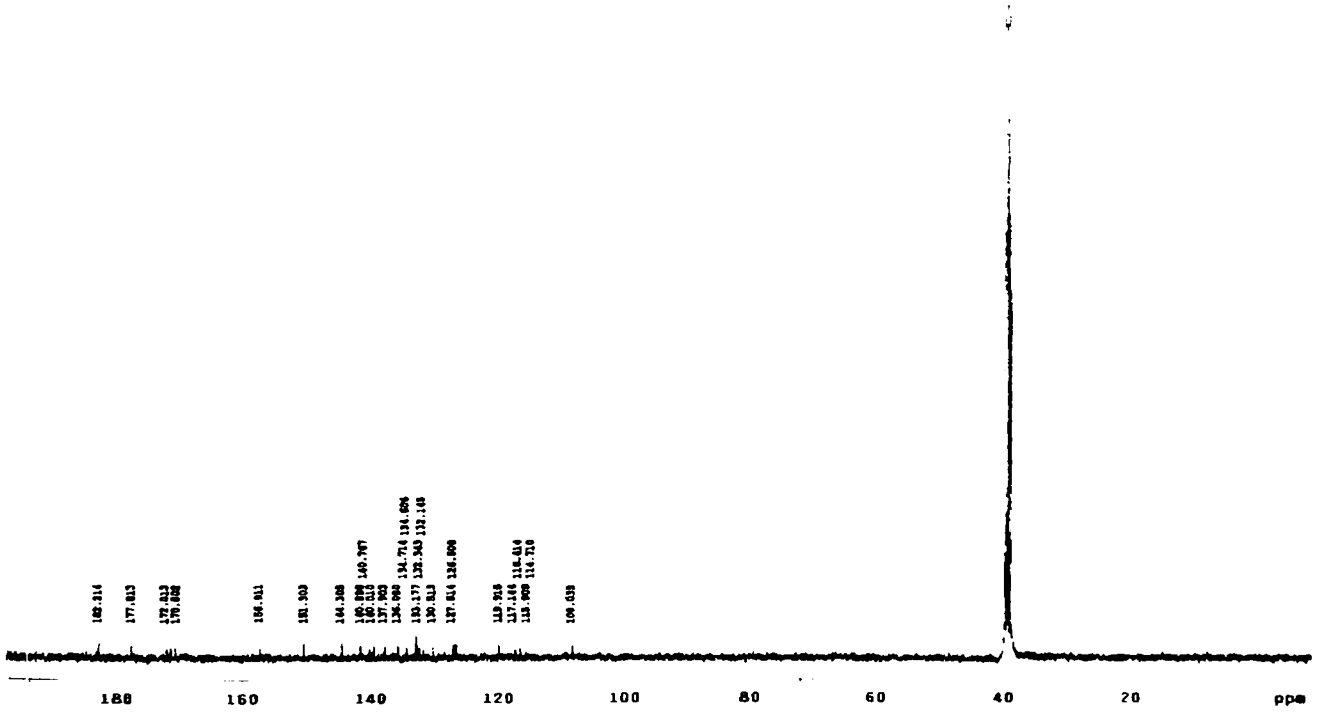
XVII



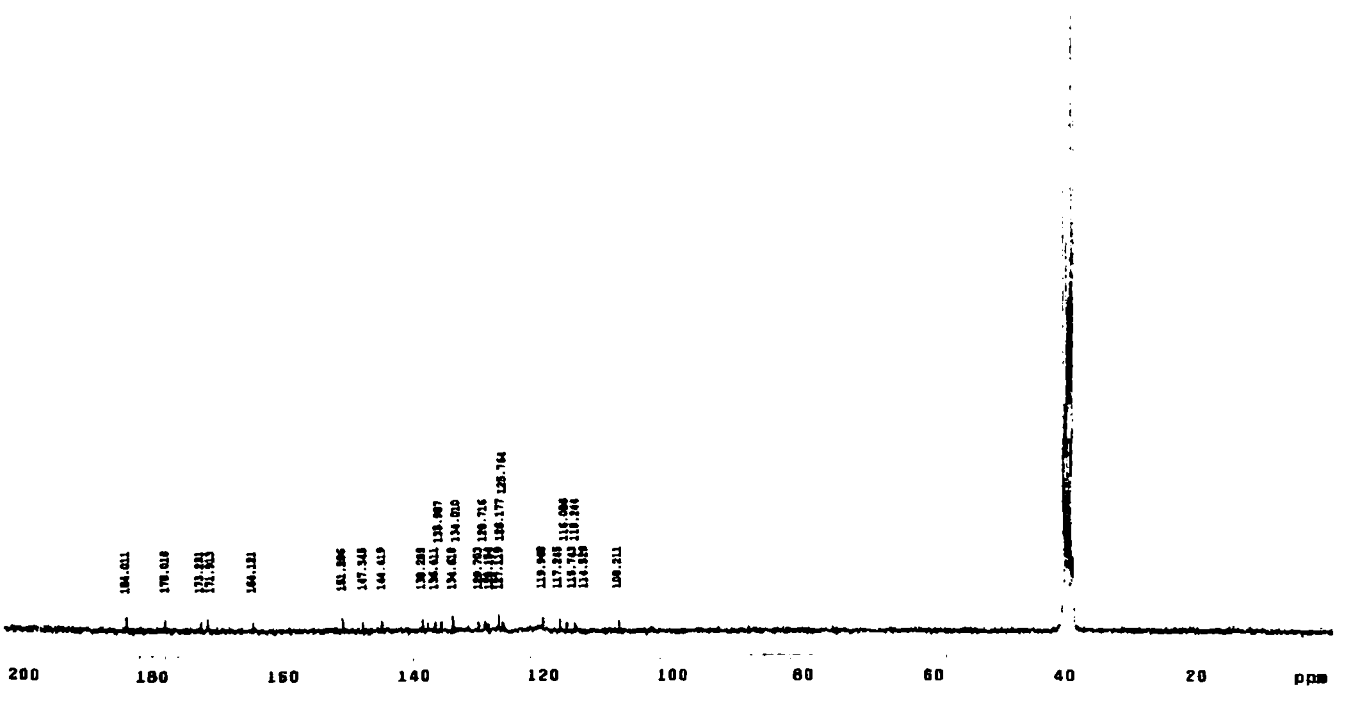
III


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

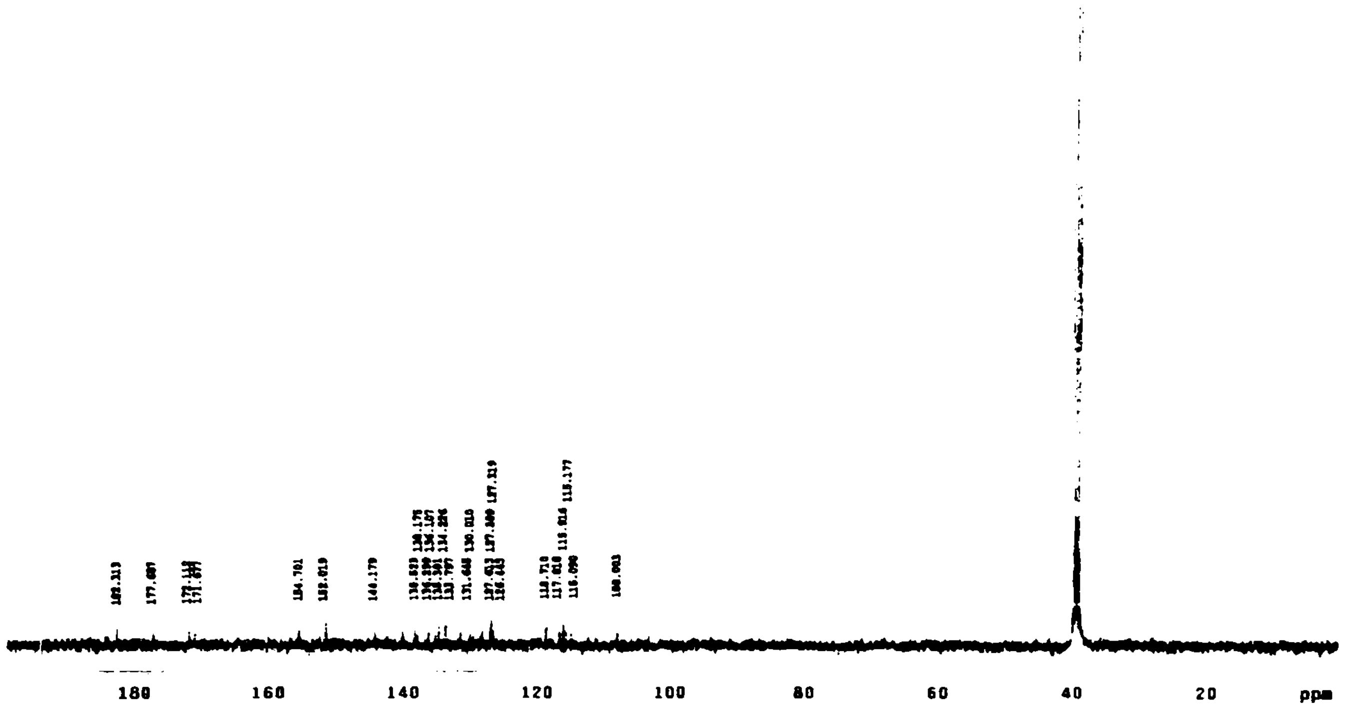
XIX


180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

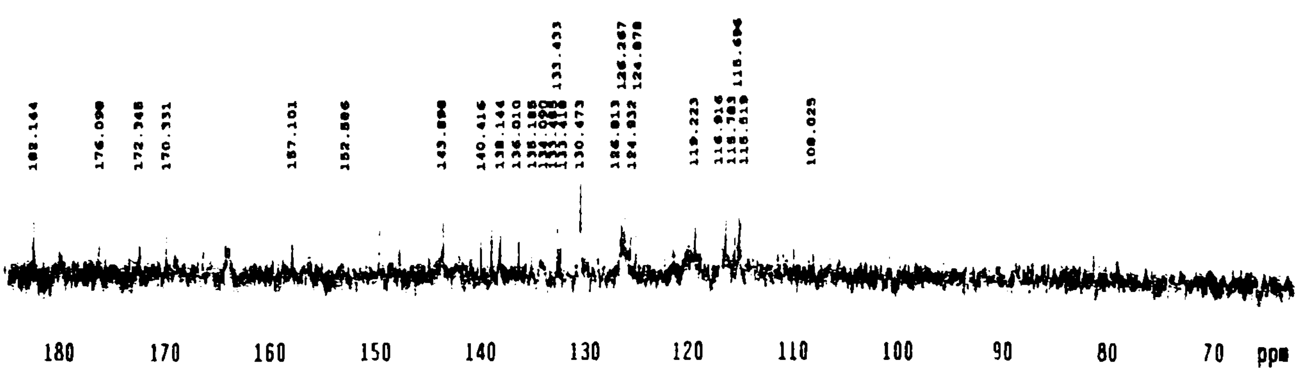
XX


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
ppm

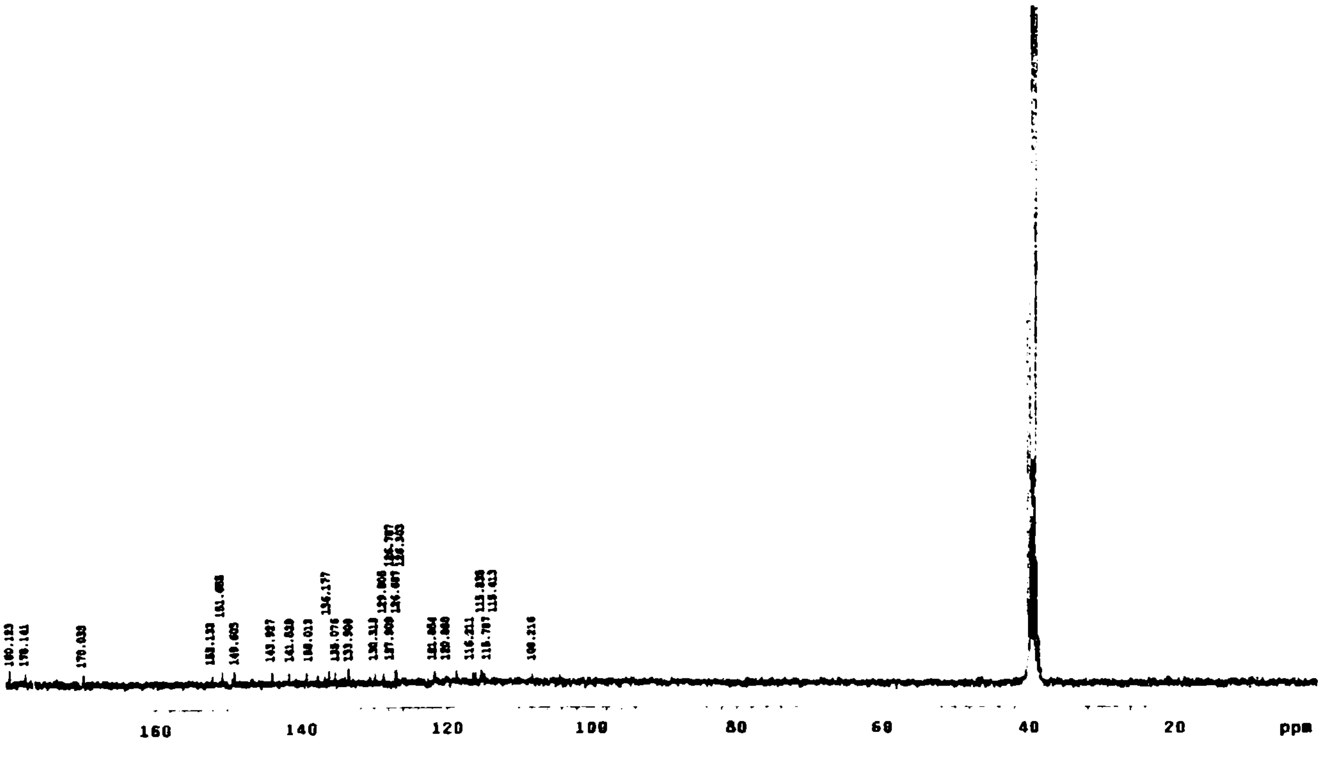
XXI



XXII



XXIII



Aşa cum se cunoaşte pentru studiul compuşilor aromatici policiclici cu schelet carbociclic sau heterociclic o importanţă deosebită o prezintă spectrele ^{13}C-RMN. La astfel de compuşi cuplajele multiple J_{H-H} nu permit elucidarea completă a spectrelor ^{1}H-RMN, de aceea spectrele ^{13}C-RMN rămân singurele care aduc informaţii structurale importante pentru elucidarea structurii compuşilor investigaţi[126].

Spectrul HETCOR (Heteronuclear Chemical Shift Correlation) confirmă în cazul compuşilor (XV), (XIX-XXII) prezenţa atomului de carbon carboxilic situat la o valoare a deplasării δ=170,802-173,231 ppm.

Atomii de carbon ai restului triazinic sunt situaţi la o valoare a deplasării δ=170,033-184,011 ppm, cel legat de atomul de clor situându-se la valoarea cea mai mică a deplasării, iar atomul de carbon de care se leagă restul de acid sulfanilic se situează la o valoare mare a deplasării.

Mai trebuie remarcat faptul că atomul de carbon C-3 din componenta de cuplare se regăseşte la o valoare scăzută a deplasării chimice δ=107,835-108,323 ppm, în timp ce atomul de carbon C-6 legat de grupa azo se regăseşte la o valoare a deplasării δ=128,515-130,473 ppm.

În ceea ce priveşte atomii de carbon legaţi de grupele amino, respectiv hidroxil, aceştia rezonează la o valoare a deplasării δ=134,714-137,114 ppm, respectiv δ=137,814-138,311 ppm.

Atribuirile corecte ale deplasărilor chimice ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN au fost obţinute prin experimente HH COSY, de cuplare ^{1}H-^{1}H, APT şi (2D) HETCOR. Deplasările chimice în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi şi variaţia acestora în funcţie de substituenţii grefaţi susţin structurile propuse pentru compuşii studiaţi.

Concluzii

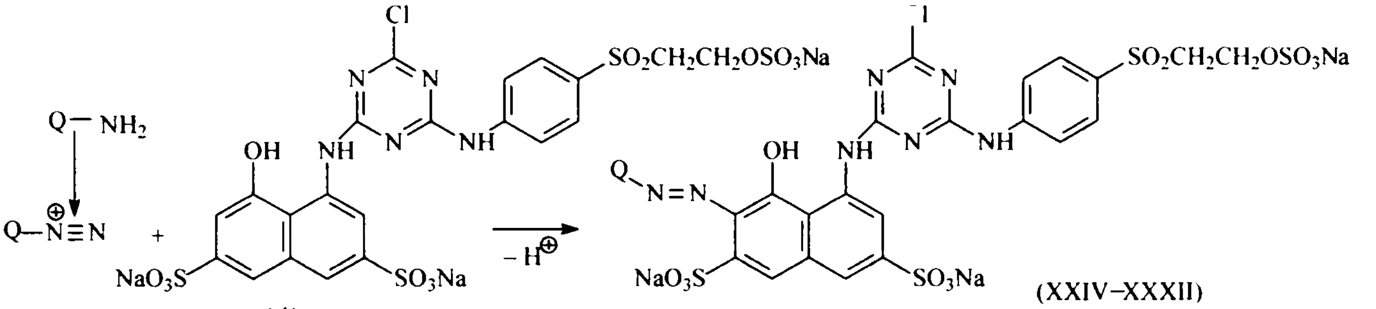
- În cadrul studiului efectuat au fost stabilite metode de sinteză pentru o serie de 9 coloranţi azoici reactivi monoclortriazinici, produsii obţinuti fiind caracterizati prin analiză elementală, puncte de topire, spectroscopie de absorbţie în domeniul vizibil şi infraroşu, spectroscopie de reflexie, spectrometrie ^{1}H şi ^{13}C-RMN, constatându-se că formulele de structură propuse pentru compuşii descrişi sunt corecte.
- Benzile de absorbţie în domeniul vizibil sunt largi şi asimetrice pentru toţi compuşii prezentând câte două maxime probabil datorită existenţei echilibrului tautomer hidroxiazoic-cetohidrazonic.
- Prin efectuarea spectrelor de absorbţie în domeniul infraroşu şi a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H şi ^{13}C) sunt evidenţiate caracteristicile structurale ale compuşilor sintetizaţi.
- Au fost analizate şi interpretate corelaţii între structura chimică a compuşilor studiaţi şi culoarea acestora, atât în soluţie cât şi după aplicare pe fibra celulozică (vezi capitolul III.3)
- Spectrometria de reflexie şi măsurătorile de culoare în sistem CIELAB caracterizează obiectiv culorile obţinute prin aplicarea coloranţilor pe suportul celulozic verificând faptul că prin modificarea concentraţiei de aplicare coeficienţii tricromatici nu variază.
- Lungimile de undă dominante definesc foarte corect culorile obţinute prin vopsire.
- Coloranţii obţinuţi au o putere de colorare foarte ridicată ca dovadă şi intensitatea mare a vopsirilor obţinute la o concentraţie mică de aplicare; de asemenea prezintă o solubilitate foarte mare în apă.

- Proprietăţile de rezistenţă ale vopsirilor obţinute sunt foarte bune ceea ce confirmă faptul că după vopsire, în toate cazurile coloranţii hidrolizaţi au fost indepărtaţi în totalitate prin spălare de pe fibră. De asemenea se remarcă o bună difuzie a colorantului în fibră în timpul vopsirii, în ciuda maselor moleculare relativ mari ale acestor compuşi.

II.4. SINTEZA COLORANŢILOR REACTIVI HETEROFUNCTIONALI

În scopul extinderii paletei coloristice a coloranţilor reactivi heterofuncţionali ce conţin în strucura lor o grupare reactivă monoclortriazinică şi o grupare reactivă vinilsulfonică şi a îmbunătăţirii proprietăţilor coloristice şi tinctoriale au fost sintetizaţi 9 noi coloranţi monoazoici heterofuncţionali.

Metoda preparativă elaborată cuprinde: diazotarea unor amine primare aromatice mono şi polisubstituite cu substituenţi electronoacceptori (QNH_2 vezi tabelul II.4.1.) şi cuplare azoică cu o componentă de cuplare cu structură heterofuncţională sintetizată pentru acest scop şi anume: acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, urmată de condiţionarea şi izolarea coloranţilor obţinuţi.


(4)
(XXIV–XXXII)

Schema II.12. Reacţia de obţinere a coloranţilor azoici reactivi heterofuncţionali

În ceea ce priveşte diazotarea aminelor aromatice mono şi disubstituite, aceasta s-a efectuat abordându-se metoda clasică şi anume: suspendarea şi dizolvarea aminei aromatice în mediu apos cu adaos de agent alcalin, urmată de adăgarea de acid clorhidric la o temperatură adecvată formării clorhidratului aminei la un anumit raport molar, după care într-un anumit timp şi la o anumită temperatură se adaugă soluţia de nitrit de sodiu, după care se menţine la o anumită temperatură şi un anumit timp pentru perfectarea reacţiei de diazotare, funcţie de consumul total al aminei din sistem[127-130].

Parametrii care influenţează mersul reacţiei de diazotare sunt:

- condiţiile de solubilizare a aminei aromatice
- concentraţia aminei în masa de reacţie
- raportul molar amină aromatică: acid clorhidric
- raportul molar amină aromatică: nitrit de sodiu
- temperatura, timpul şi modul de adăugare a soluţiei de nitrit de sodiu
- temperatura şi timpul de perfectare a reacţiei de diazotare

Parametrii optimi stabiliţi ce determină realizarea diazotării totale a aminelor aromatice sunt următorii:

- deoarece aminele aromatice utilizate sunt acizi sulfonici sau carboxilici, aducerea lor in soluţie apoasa s-a efectuat prin trecerea lor în săruri de sodiu utilizându-se pentru acest scop soluţii apoase de hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu şi bicarbonat de sodiu cu opţiunea finală pentru soluţia de bicarbonat de sodiu 9% care permite o reglare menajată a pH-ului, corelată cu utilizarea totală a agentului alcalin şi o spumare redusă a masei de raecţie
- pentru aceeaşi concentraţie molară a aminelor aromatice în masă au rezultat concentraţii procentuale situate între 3,1 şi 5,7% corelate cu masele lor moleculare
- raportul molar amină:acid clorhidric este 1:3,62 (compuşii XXIV, XXVIII-XXXII), 1:2,76 (compusul XXV) şi 1:2,52 (compuşii XXVI şi XXVII) functie de bazicitatea aminei

- raportul molar amină aromatică: nitrit de sodiu este 1:1,02, cu excepţia compusului 2 pentru care raportul molar are valoarea 1:1,1 (compusul 2)
- se diazotează cu soluţie apoasă de nitrit de sodiu 1 N, la o temperatură de 3-5^{0}C şi un timp de picurare a solutiei de nitrit de 10-15 minute
- reacţia de diazotare se perfectează la temperatura 8-10^{0}C un timp de 0,5 ore, cu excepţia compusului XXV cu un timp de 2 ore

Pe parcursul desfăşurării reacţiei de diazotare se urmăreşte controlul permanent al excesului de nitrit cu hârtie iodamidonată şi prezenţa/absenţa aminei în aureolă pe hârtie de filtru cu soluţie alcoolică 1% de 4-dimetilamino-benzaldehidă.

Reacţia de cuplare s-a realizat luând în considerare ambele variante cunoscute din literatură şi anume:- varianta cuplării directe - prin introducerea sării de diazoniu a aminei aromatice peste cuplanta condiţionata convenabil cu reglarea pH-ului la o anumită valoare şi la o anumită temperatură pentru a asigura consumul cât mai complet al sării de diazoniu;- varianta cuplării indirecte – prin introducerea cuplantei condiţionate convenabil peste sarea de diazoniu a aminei aromatice la o anumită temperatură şi la un anumit pH [131].

Realizarea cuplării în poziţia orto faţă de grupa OH grefată pe restul naftalinic, impune ca domeniul de pH indicat să fie neutru la slab alcalin, limitat şi de posibilitatea de hidroliză a atomului de clor din restul triazinic şi al grupei sulfoxietilsulfonice. În acest scop componenta de cuplare: acidul 4 - { 4 – clor - 6-[4-(2 – sulfoxi - etilsulfonil) - fenilamino]-[1,3,5] triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, a fost condiţionat ca sare trisodică sub formă de soluţie apoasă slab acidă cu pH = 5,5-6,5 şi cu o concentraţie de 4,9%.

Modul de lucru general prezentat a necesitat studiul parametrilor care influenţează desfăşurarea reacţiei de cuplare şi anume:

- raportul molar amină aromatică: componentă de cuplare
- pH-ul sării de diazoniu
- modul de introducere a reactanţilor
- timpul de adăugare a reactanţilor
- temperatura şi timpul de reacţie

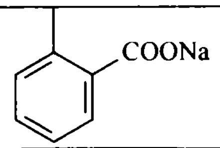
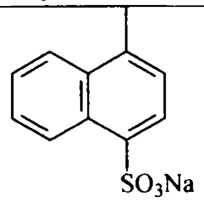
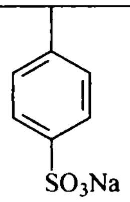
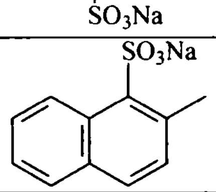
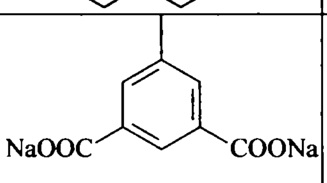
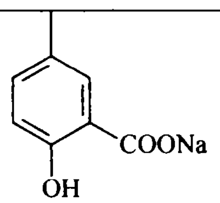
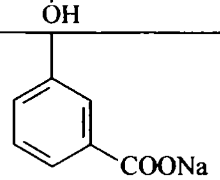
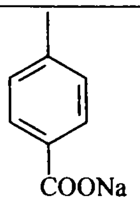
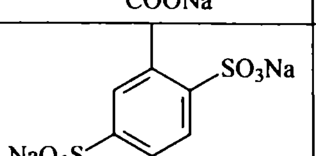
Raportul molar amină aromatică: componentă de cuplare s-a variat în limitele 1:1 la 1:1,2 urmărindu-se consumul cât mai complet al sării de diazoniu, precum şi existenţa unui exces minim de cuplantă în masa de reacţie.Raportul molar optim stabilit este de 1:1,02, la valori mai mari ale acestuia rămâne o cantitate mare de cuplantă în masa de reacţie, iar la valori mai mici rămâne o cantitate de sare de diazoniu nereacţionată care se poate descompune influenţând în mod negativ nuanţa colorantului finit prin ternarea acesteia.

Deoarece viteza reacţiei de cuplare a sărurilor de diazoniu ale aminelor aromatice utilizate cu componeta de cuplare cu structură hidroxinaftalen-clortriazinică depinde de pH-ul masei de reacţie şi creşte pentru valori ale pH-ului situate în domeniul neutru sau slab alcalin, s-a procedat la reducerea acidităţii sărurilor de diazoniu de la valoarea pH=0,5-1 la valoarea pH=4-4,5 prin adaos de soluţie de bicarbonat de sodiu 9%, pentru a asigura o cuplare menajantă, fără variaţii mari ale intervalului de pH, protejându-se în acest mod cele două grupe reactive existente în structura cuplantei.

Componenta de cuplare (acid liber) a fost utilizată sub forma soluţiei apoase a săriii sale trisodice obţinută prin adaos de soluţie de bicarbonat de sodiu 9%, având o concentraţie de 4,9% şi pH=5,5-6,5.

În experimentările efectuate s-au abordat cele două variante de cuplare, rezultatele cele mai bune obţinându-se prin varianta cuplării indirecte realizabilă prin introducea soluţiei de cuplantă aflată la pH slab acid peste soluţia de sare de diazoniu, în acest mod efectuându-se un control riguros al consumului acesteia şi implicit determinarea timpului optim necesar reacţiei de cuplare la o anumită temperatură, corelat cu valorile pH-ului.

Tabelul II.4.1 Componentele de diazotare şi condiţiile de lucru pentru obţinerea coloranţilor reactivi heterofuncţionali

Nr. compus	Q din componenta de diazotare	Cantitate diazotantă (g)	Temp. de cuplare (°C)	pH	Timp de reacţie (ore)	Randament (%)	p.t. (°C)
XXIV		1,34 (acid liber)	15-20	7	3,5	92	285 desc
XXV		2,18 (acid liber)	15-20	7	4,5	91	278 desc
XXVI		1,7 (acid liber)	15-20	7	5	89	240 desc
XXVII		2,18 (acid liber)	15-20	7	5	86	225 desc
XXVIII		1,77 (acid liber)	15-20	7	5	85	187 desc
XXIX		1,5 (acid liber)	15-20	7	4	92	235 desc
XXX		1,34 (acid liber)	15-20	7	5	91	264 desc
XXXI		1,34 (acid liber)	15-20	7	5	86	215 desc
XXXII		2,48 (acid liber)	15-20	7	4	88	292 desc

Pentru realizarea cât mai completă a reacţiei de cuplare, timpul de adăugare a reactanţilor s-a variat între 5 minute şi 0,5 ore. S-a constat că o adăugare continuă a unuia dintre reactanţi fără un control al pH-ului şi implicit o corecţie a acestuia determină o viteză de

cuplare mai mică. Timpul optim stabilit pentru adăugarea soluţiei de cuplantă concomitent cu controlul pH-ului este de 15 minute.

Un parametru de o deosebită importanţă pentru realizarea unei cuplări cât mai complete este timpul de reacţie determinat de consumul total a sării de diazoniu la pH optim şi la o anumită temperatură. În contextul respectării parametrilor optimi prezentaţi anterior, timpul de reacţie a fost variat între 0,5-4 ore pentru un domeniu de temperatura cuprins între 10 şi 25°C. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut prin realizarea reacţiei de cuplare la pH=7 folosindu-se ca agent de neutralizare soluţie de bicarbonat de sodiu 9% cu menţinerea temperaturii la 15-20°C timpul de reacţie fiind de 0,5 ore, excepţie făcând compusul (XXV) la care timpul de reacţie este de 2 ore

Sfârşitul reacţiei de cuplare se determină prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu în aureola colorantului salifiat pe hârtie cu o soluţie alcalină de acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic.

Izolarea coloranţilor din masele de reacţie de la faza de cuplare s-au realizat utilizându-se două variante de lucru: prin evaporare şi prin salefiere cu clorură de sodiu.

Evaporarea soluţiilor de coloranţi reactivi heterofuncţionali s-a efectuat la temperatura de 35-40°C şi presiune normală timp de 24-48 ore.

Salefierea s-a efectuat prin varierea cantităţii de clorură de sodiu utilizată determinată de o cât mai completă precipitare a colorantului corelată însă cu o concentraţie finală cât mai mare în colorant chimic pur şi o nuanţă cât mai strălucitoare. Pentru salefiere s-au utilizat cantităţi variabile de clorură de sodiu cuprinse între 10-35% faţă de volumul masei de reacţie. Rezultatele cele mai bune atât din punct de vedere al purităţii, concentraţiei şi testelor coloristice s-au obţinut la efectuarea precipitării la temperatura ambiantă cu adaos de clorură de sodiu de 25% (compusul XXVI), de 26% (compuşii XXVIII,XXX-XXXII), de 28% (compusii XXIV,XXV,XXVII) şi de 30% (compuşii XXIX,XXXI) pentru timpi de agitare cuprinşi între 3 şi 5 ore. Coloranţii izolaţi prin filtrare s-au uscat la vid la 40^{0}C şi s-au micronizat prin mojarare.

Coloranţii izolaţi prin salefiere au fost mai unitari, cantitatea de colorant hidrolizat fiind mai mică decât în cazul celor izolaţi prin evaporare, caracteristici confirmate prin analiza purităţii prin metoda cromatografică şi prin testele coloristice.

Randamentele obţinute precum şi condiţiile de lucru pentru obţinerea celor 9 noi coloranţi reactivi monoazoici heterofuncţionali sunt prezentate tabelat.

Tabelul II.4.2 Rezultatele spectroscopiei de absorbţie VIS (XXIV-XXXII)

Nr. compus	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
Masa moleculară (săruri de Na)	948,16	1034,27	984,21	1034,27	1014,15	964,16	948,16	948,16	1086,26
c x 10^5 (mol/l)	5,332	8,392	8,616	7,735	7,238	7,820	7,826	9,366	9,298
$\lambda_{max.}$ (nm)	515/538	543	524	521/547	515	536/561	516	522	513
lg $\varepsilon_{max.}$	4,273/ 4,025	4,076	4,065	4,112/ 3,969	4,140	4,107/ 4,063	4,106	4,028	4,032

Spectrele de absorbţie în domeniul vizibil prezintă două maxime de absorbţie diferenţiate cu diferenţa între lungimile de undă cuprinsă între 23-26 nm probabil corespunzătoare celor două forme hidroxi-azoică şi ceto-hidrazonică numai în cazul a trei dintre compuşii studiaţi (compuşii XXIV,XXVII,XXIX). Şi în aceste cazuri este de presupus că echilibrul tautomer determină probabil şi raportul dintre coeficienţii molari de absorbţie corespunzători fiecărui maxim de absorbţie. Pentru ceilalţi compuşi în spectrele de absorbţie nu apar net diferenţiate două maxime de absorbţie ci mai degrabă se înregistrează o curbă de

absorbție deformată, asimetrică cu unul dintre maxime sub forma unui umăr puternic aplatizat. Probabil că înregistrarea unor familii de curbe de absorbție la concentrații diferite și în amestecuri de solvenți cu polaritate diferită ar putea pune în evidență o asemenea comportare și pentru ceilalți compuși.

Efectul batocrom cel mai important se înregistrează pentru compusul (XXIX), caz în care lungimea de undă a maximului de absorbție se situează la 561 nm. În acest caz existența pe nucleul benzenic a unei grupe donoare de electroni în conjugare cu cromogenul, precum și existența grupei carboxil cu efect atrăgător de electroni slab în poziția meta față de grupa azo explică de asemenea obținerea unei valori mari pentru lungimea de undă a maximului de absorbție.

Cea mai scăzută valoare înregistrată pentru lungimea de undă a maximului de absorbție se obține în cazul compusului (XXXII) care are grefate pe nucleul benzenic din structura componentei de diazotare două grupe sulfonice cu efect electronoatrăgător în pozițiile 2 și 5 față de grupa azo care conduc la scăderea generală a densității electronice la nivelul cromogenului explicând valoarea obținută pentru lungimea de undă $\lambda_{max.}$=513 nm.

Extinderea conjugării prin introducerea unui rest naftalenic în locul unuia benzenic și deplasarea batocromă a maximului de absorbție se constată comparând compușii (XXV) și (XXVI), pentru aceștia lungimile de undă ale poziției maximelor de absorbție fiind situate la $\lambda_{max.}$=543 nm, respectiv $\lambda_{max.}$=524 nm.

Față de coloranții cu grupă reactivă monoclortriazinică, coloranții cu grupă reactivă heterofuncțională monoclortriazino-vinilsulfonică cu același cromogen nu diferă în ceea ce privește spectrele de absorbție în domeniul vizibil confirmându-se încă o dată rolul de componentă separatoare a restului triazinic.

Tabelul II.4.3 Valorile R_f pentru coloranții reactivi heterofuncționali (XXIV-XXXII)

Nr. compus	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
R_f	0,35	0,26	0,19	0,23	0,21	0,21	0,23	0,17	0,18

Desfășurarea reacțiilor chimice și verificarea purității coloranților obținuți s-a efectuat prin cromatografie pe strat subțire prin tehnica unidimensională ascendentă, utilizându-se ca fază staționară Silicagel G Merck depus pe folie de plastic, iar ca fază mobilă un amestec format din piridină:amoniac 17%:alcool n-amilic în raport 1,1:1:1 (vol/vol).

Separarea amestecurilor obținute în urma sintezei se poate face prin cromatografie pe coloană utilizând ca fază staționară Silicagel G Merck, iar ca fază mobilă același amestec utilizat la cromatografia pe strat subțire.

Tabelul II.4.4 Rezultatele analizei elementale (XXIV-XXXII)

Nr. compus	Formula brută	Masa moleculară	Analiza elementală (%)							
			C		H		N		S	
			Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
XXIV	$C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_4$	948,16	35,47	35,37	1,91	1,78	10,34	10,21	13,53	13,68
XXV	$C_{31}H_{20}ClN_7Na_4O_{16}S_5$	1034,27	36,00	35,87	1,95	1,83	9,48	9,29	15,50	15,67
XXVI	$C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$	984,21	32,95	32,79	1,84	1,72	9,96	9,77	16,29	16,36
XXVII	$C_{31}H_{20}ClN_7Na_4O_{16}S_5$	1034,27	36,00	35,91	1,95	1,79	9,48	9,18	15,50	15,63
XXVIII	$C_{29}H_{17}ClN_7Na_5O_{17}S_4$	1014,15	34,35	34,16	1,69	1,48	9,67	9,55	12,65	12,78
XXIX	$C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_4$	964,16	34,88	34,69	1,88	1,74	10,17	10,03	13,30	13,53
XXX	$C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_4$	948,16	35,47	35,31	1,91	1,76	10,34	10,24	13,53	13,65
XXXI	$C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_4$	948,16	35,47	35,29	1,91	1,72	10,34	10,12	13,53	13,75
XXXII	$C_{27}H_{17}ClN_7Na_5O_{19}S_6$	1086,26	29,85	29,68	1,58	1,34	9,03	8,89	17,71	17,95

Conţinutul în carbon, hidrogen şi azot s-a determinat cu un analizor Carlo-Erba M 1106, iar conţinutul în sulf prin combustie Schoniger. În urma efectuării analizei elementale pe produsele purificate prin metoda descrisă în partea experimentală, s-a constatat o bună concordanţă între valorile obţinute experimental şi cele calculate teoretic.

Spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu efectuate în pastilă de bromură de potasiu conduc la identificarea cu uşurinţă a benzilor caracteristice scheletului de bază al componentei de cuplare pentru toţi compuşii sintetizaţi, precum şi elementele structurale ale componentelor de diazotare[132-133].

Tabelul II.4.5 Rezultatele spectroscopiei de absorbţie IR pentru compusii (XXIV-XXXII)

Nr. compus	Frecvenţe caracteristice (cm^{-1}) şi intensităţi
XXIV	3410i, 1710s, 1605f.i., 1575f.i., 1550f.i., 1532f.i., 1475f.i., 1455i, 1430i, 1395f.i., 1382f.i., 1310i, 1220f.i., 1133f.i., 1080s, 1035f.i., 978m, 872s, 825s, 785s, 748m, 737m, 721m, 685s, 655i, 614i, 550m, 518i, 450m
XXV	3420f.i., 1610f.i., 1575f.i., 1530f.i., 1478f.i., 1420m, 1392i, 1375i, 1318i, 1220f.i., 1190f.i., 1133f.i., 1040f.i., 1010m, 985m, 935s, 885s, 875s, 838s, 787s, 758m, 740m, 678i, 650i, 625i, 580m, 568m, 540i, 521i, 470m, 430m
XXVI	3440i, 1621f.i., 1570i, 1550i, 1535i, 1475f.i., 1410m, 1390f.i., 1350i, 1338s, 1310s, 1285s, 1190f.i., 1140f.i., 1112f.i., 1035f.i., 1000m, 910s, 880m, 832i, 750i, 714i, 661i, 630f.i., 568f.i., 526i, 455i, 405i
XXVII	3420i, 3040i, 1615f.i., 1558f.i., 1542f.i., 1480i, 1461f.i., 1405f.i., 1350i, 1315s, 1220f.i., 1192f.i., 1140f.i., 1049f.i., 980i, 880s, 816m, 800i, 770i, 736i, 662i, 610f.i., 570i, 550i, 508i, 420m
XXVIII	3440f.i., 3080s, 1700f.i., 1610f.i., 1580f.i., 1562f.i., 1535f.i., 1489f.i., 1423i, 1400f.i., 1383f.i., 1345f.i., 1310f.i., 1235f.i., 1190f.i., 1162f.i., 1133f.i., 1040f.i., 985m, 957m, 908s, 883s, 815s, 758i, 735i, 668i, 655i, 618i, 590m, 568m, 522i, 478m, 460m, 430m
XXIX	3435f.i., 3040s, 1715i, 1600f.i., 1575f.i., 1563f.i., 1535f.i., 1480f.i., 1400f.i., 1375f.i., 1328m, 1283m, 1215f.i., 1195f.i., 1140f.i., 1040f.i., 987i, 885m, 830m, 795i, 738i, 663f.i., 630i, 600i, 575i, 550m, 522m, 450m, 425m
XXX	3420f.i., 1688f.i., 1600f.i., 1578f.i., 1565f.i., 1529f.i., 1512i, 1480f.i., 1385f.i., 1315s, 1220f.i., 1190f.i., 1165f.i., 1135f.i., 1035f.i., 978i, 878m, 825m, 792m, 745i, 730i, 665f.i., 610f.i., 580m, 560m, 510i, 462m
XXXI	3425f.i., 1675f.i., 1600f.i., 1547f.i., 1468f.i., 1388f.i., 1315m, 1215f.i., 1190f.i., 1131f.i., 1100m, 1032f.i., 975i, 882s, 831m, 789s, 755i, 723i, 657i, 618i, 579m, 548s, 516m, 438s
XXXII	3415f.i., 1614f.i., 1555f.i., 1538f.i., 1475f.i., 1400i, 1375i, 1322s, 1220f.i., 1195f.i., 1135f.i., 1038f.i., 1010i, 980i, 922s, 875m, 822i, 760i, 730i, 661f.i., 618i, 572i, 545i, 516i, 445m

Vibraţia de întindere a grupei hidroxil este identificată uşor ca bandă largă spre deosebire de cea a grupei amino din cauza existenţei legăturilor de hidrogen, diferenţa între cele două grupări fiind de aceea greu de făcut. Grupele hidroxil prezintă legături de hidrogen intramoleculare datorită vecinătăţii grupei azo, astfel că apar benzi largi corespunzătoare vibraţiei de întindere a grupei hidroxil (ν_{OH}) care se suprapun cu benzile vibraţiilor de întindere ale grupei amino secundare din legăturile restului triazinic şi cu benzile vibraţiei de valenţă a atomilor de hidrogen aromatici. Benzile combinate astfel apărute se situează la 3410-3440 cm^{-1}.

Prezenţa în spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu ale compuşilor (XXIV) şi (XXVI-XXXI) a unor benzi situate la 1675-1715 cm^{-1} conduce la concluzia existenţei în cazul acestor compuşi a grupelor carboxilice libere, aceste benzi fiind caracteristice vibraţiei de valenţă a grupei carbonil din restul carboxil. În acelaşi timp existenţa în amestec şi a sărurilor

de sodiu ale acizilor carboxilici conduce la suprapunerea benzilor caracteristice vibraţiei de valenţă asimetrice a grupei carbonil cu benzile vibraţiilor scheletului inelelor aromatice izolate şi condensate într-o banda largă şi foarte intensă situată la 1600-1621 cm^{-1}. În aceeaşi zonă se regăsesc şi benzile vibraţiei scheletului aromatic pentru ceilalţi compuşi.

Vibraţia de valenţă simetrică a grupei carbonilice din compuşii carboxilici se manifestă în spectru prin apariţia unor benzi intense caracteristice situate la 1383-1405 cm^{-1}.

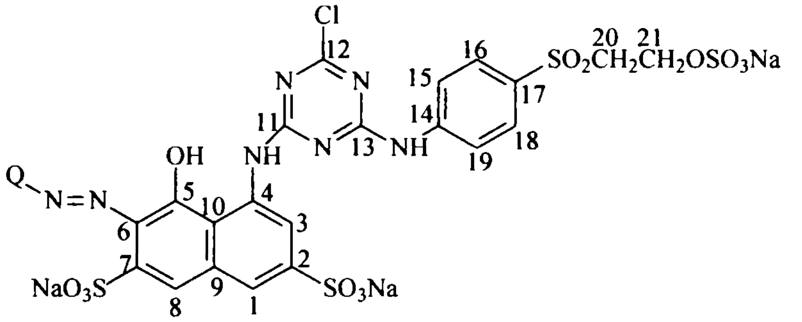
Banda foarte largă şi intensă situată în zona 1190-1220 cm^{-1} şi prezentă în spectrele IR ale tuturor compuşilor studiaţi rezultă prin suprapunerea mai multor vibraţii, contribuţia majoritară fiind dată de vibraţia de valenţă asimetrică a grupelor sulfonice şi de asemenea de vibraţia de valenţă a grupei fenolice ($\nu_{C\text{-}OH}$), caracteristici structurale comune tuturor compuşilor studiaţi. Vibraţiile simetrice ale grupelor sulfonice se situează în spectru ca benzi intense la 1032-1049 cm^{-1}.

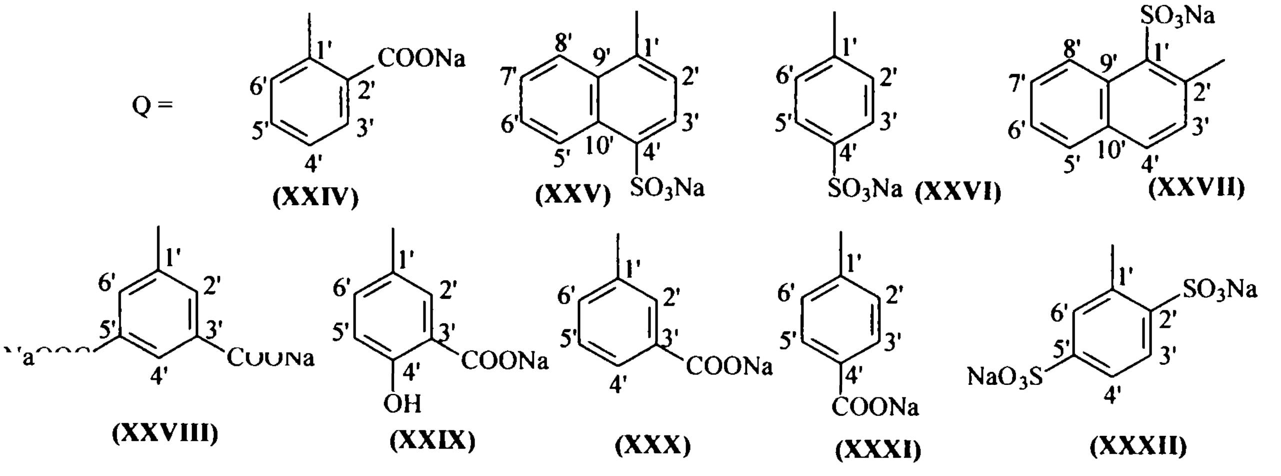
Pentru restul triazinic sunt caracteristice vibraţiile de valenţă ($\nu_{C=C}$, $\nu_{C\text{-}N}$) de la 1538-1580 cm^{-1}, respectiv 1375-1398 cm^{-1}, iar pentru restul naftalenic benzile situate la 1385-1405 şi 1468-1489 cm^{-1}.

Benzile caracteristice vibraţiei de deformaţie în afara planului (γ_{CH}) şi dependente de tipul de substituţie se situează la 730-758 cm^{-1}. Vibraţiile de întindere ale grupelor metilenice din grupa reactivă sulfoxietilsulfonică se regăsesc în domeniul 3100-2850 cm^{-1} şi sunt foarte slabe ca intensitate, ele fiind greu detectabile în acest caz doar pentru compuşii (XXVII-XXIX).

Atribuirea semnalelor ^{1}H-RMN a fost realizată având în vedere intensitatea şi multiplicitatea picurilor în condiţii de decuplare "off resonance", iar valorile deplasărilor au fost verificate în urma experimentelor de decuplare selectivă a protonilor. Atribuirile corecte ale deplasărilor chimice ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN au fost obţinute prin experimente HH COSY, de cuplare ^{1}H-^{1}H, APT şi (2D) HETCOR. Pentru toţi compuşii conform informaţiilor furnizate de spectrul COSY (Homonuclear Correlation) se stabileşte poziţia protonilor confirmându-se influenţa diferiţilor substituenţi existenţi asupra deplasării la care se regăsesc aceştia.

Schema II.13. Localizarea atomilor pentru spectrele ^{1}H şi ^{13}C-RMN





Tabel II.4.6 Rezultatele spectrometriei ^{1}H-RMN pentru compusii (XXIV-XXXII)

Nr. compus	^{1}H-RMN (($(CD_3)_2SO$) (ppm)
XXIV	NH - 4,19 (s); COOH – 10,46 (s); OH – 9,12 (s); H-20 – 3,73 (t); H-21 – 3,97 (t); H-3' – 8,44 (d) J_o=7,9 Hz; H-3 – 7,30 (s); H-15,H-16,H-18,H-19,H-4',H-5' – 7,40-7,90 (m); H-1,H-8,H-6' –7,90-8,30 (m);
XXV	NH - 4,19 (s); OH – 9,18 (s); H-20 – 3,78 (t); H-21 – 3,93 (t); H-2' – 8,44 (d) J_o=8,25 Hz; H-3' – 8,32 (d) J_o=8,25 Hz; H-1,H-8 – 7,90-8,30 (m); H-3 – 7,22 (s); H-15,H-16,H-18,H-19,H-5',H-6',H-7',H-8' – 7,50-7,90 (m);
XXVI	NH - 4,20 (s); OH – 9,20 (s); H-20 – 3,78 (t); H-21 – 3,91 (t); H-3 – 7,22 (s); H-15,H-19,H-16,H-18 – 7,40-7,90 (m); H-1,H-8,H-2',H-3',H-5',H-6' – 7,90-8,30 (m)
XXVII	NH - 4,20 (s); OH – 9,05 (s); H-20 – 3,80 (t); H-21 – 3,97 (t); H-1,H-8,H-15,H-16,H-18,H-19,H-5',H-8' – 7,40-8,10 (m); H-3 – 7,28 (s); H-6',H-7' – 7,28 (t) J_o=8,20 Hz; H-4' – 8,39 (d) J_o=9,19 Hz; H-3' – 8,46 (d) J_o=9,19 Hz
XXVIII	NH - 4,20 (s); OH – 9,22 (s); COOH – 10,42 (s); H-20 – 3,85 (t); H-21 – 3,98 (t); H-3 – 7,24 (s); H-1 – 7,92 (s); H-8 – 8,15 (s); H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m); H-2',H-4',H-6' – 8,10-8,60 (m);
XXIX	NH - 4,20 (s); OH – 9,12 (s); COOH – 10,37 (s); H-20 – 3,82 (t); H-21 – 3,97 (t); H-3 – 7,25 (s); H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m); H-1,H-8 – 7,90-8,40 (m); H-6' – 8,85 (s); H-2' – 8,95 (s)
XXX	NH - 4,20 (s); OH – 9,18 (s); COOH – 10,38 (s); H-20 – 3,80 (t); H-21 – 3,98 (t); H-3 – 7,27 (s); H-1,H-8 – 7,90-8,20 (m); H-5',H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m); H-6' – 8,23 (d); H-4' – 8,35 (d); H-2' – 8,98 (s)
XXXI	NH - 4,20 (s); OH – 8,97 (s); COOH – 10,40 (s); H-20 – 3,82 (t); H-21 – 3,98 (t); H-3 – 7,25 (s); H-1 – 7,95 (s); H-8 – 8,02 (s); H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m); H-2',H-3',H-5',H-6' – 8,00-8,50 (m)
XXXII	NH - 4,20 (s); OH – 9,05 (s); H-20 – 3,78 (t); H-21 – 3,95 (t); H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m); H-1 – 7,96 (s); H-8 – 8,00 (s); H-3 – 7,23 (s); H-3',H-4' – 8,49 (d); H-6' – 9,02 (s)

Ca şi în cazul coloranților reactivi monoclortriazinici, examinarea spectrelor ^{1}H-RMN pentru coloranții reactivi heterofuncționali a condus la concluzia că în $(CD_3)_2SO$, protonii din componenta de cuplare, respectiv din restul cu structură naftalenică sunt singleți, protonul H-3 fiind cel mai ecranat din cauza vecinătății grupei amino secundară, el situându-se la δ=7,22-7,30 ppm, protonii H-8 şi H-1 fiind puternic dezecranați de vecinătatea grupelor sulfonice, ei situându-se la o valoare a deplasării δ=7,90-8,40 ppm, de cele mai multe ori făcând parte dintr-un multiplet(anexa II).

Restul aromatic de ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului legat de ciclul triazinic prezintă doi dubleți identificați în multipletul prezent în zona deplasărilor chimice situată în majoritatea cazurilor la δ=7,40-7,90 ppm. Conform rezultatelor obținute prin integrarea picurilor obținute se confirmă atribuirea acestor semnale protonilor precizați.

În spectre se identifică de asemenea protonii aparținând componentelor de diazotare aceştia fiind în general puternic dezecranați atât de vecinătatea grupei azo, cât şi de prezența grupelor sulfonice sau carboxilice cu efect electronoatrăgător. Aceştia se situează în spectru la o valoare a deplasării δ=7,90-8,60 ppm în funcție de structura componentei de diazotare, de cele mai multe ori ca multipleți[134-135].

Se remarcă în acest context identificarea uşoară a dubletului H-3'=8,44 ppm, J_o=7,9 Hz în cazul compusului (XXIV), dubleții din compusul (XXVII) H-4'=8,39 ppm, J_o=9,19 Hz, respectiv H-3'=8,46 ppm, J_o=9,19 Hz, pentru compusul (XXIX) dubletul H-6'=8,85 ppm şi singletul H-2'=8,25 ppm, pentru compusul cu structura (XXX) singletul H-2'=8,98 ppm, iar în cazul compusului (XXXII), singletul corespunzător H-6'=9,02 ppm şi dubleții H-3',H-4'=8,49 ppm.

Protonii grupelor hidroxil şi amino secundară se identifică în spectru ca singleţi situaţi la o valoare a deplasării δ=8,97-9,22 ppm, respectiv δ=4,19-4,20 ppm. Pentru compuşii care conţin în moleculă grupe carboxil (compuşii XXIV, XXVIII-XXXI) protonul acestei grupe rezonează la o valoare a deplasării δ=10,37-10,46 ppm.

Caracteristice grupei reactive sulfoxietilsulfonice sunt semnalele protonilor restului etil, acestea fiind corespunzătoare unor tripleţi situaţi la o valoare a deplasării chimice, pentru H-20 δ=3,73-3,85 ppm, respectiv H-21 δ=3,91-3,98 ppm.

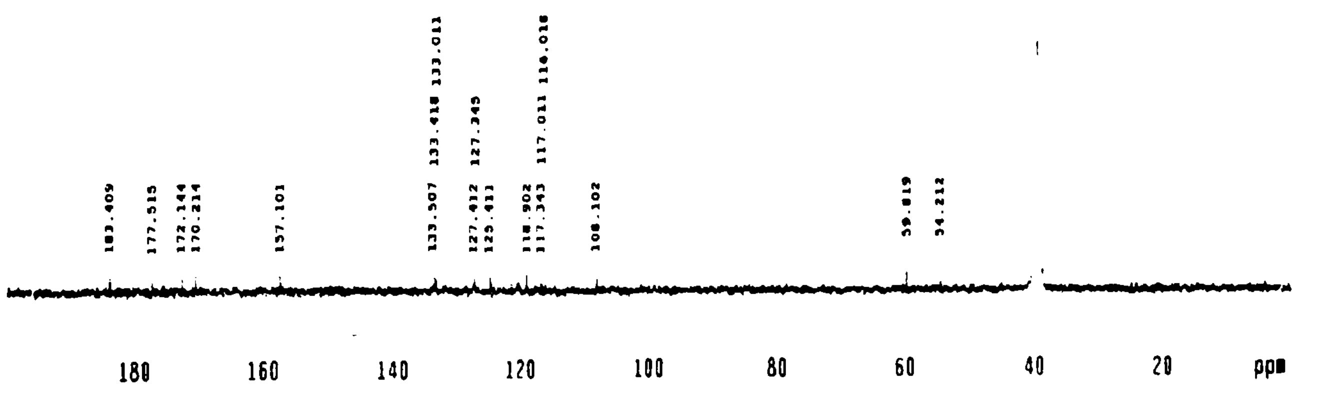
În cazul compuşilor studiaţi cuplajele multiple $J_{H\text{-}H}$ nu permit elucidarea completă a structurii numai din analiza spectrelor ^{1}H-RMN, de aceea spectrele ^{13}C-RMN rămân singurele care aduc informaţii structurale importante. În cazul acestor compuşi însă spectrele ^{13}C-RMN sunt mai sărace în informaţii din cauza solubilităţii mai mici a coloranţilor în solventul în care s-a efectuat determinarea, astfel că aşa cum se observă se pot identifica numai o parte din atomii de carbon, în spectru nefiind vizibili decât atomii de carbon secundari şi terţiari şi mai puţin cei cuaternari.

Spectrul HETCOR (Heteronuclear Chemical Shift Correlation) confirmă în cazul compuşilor (XXIV), (XXVII-XXXI) prezenţa atomului de carbon carboxilic situat la o valoare a deplasării δ=171,612-172,845 ppm.

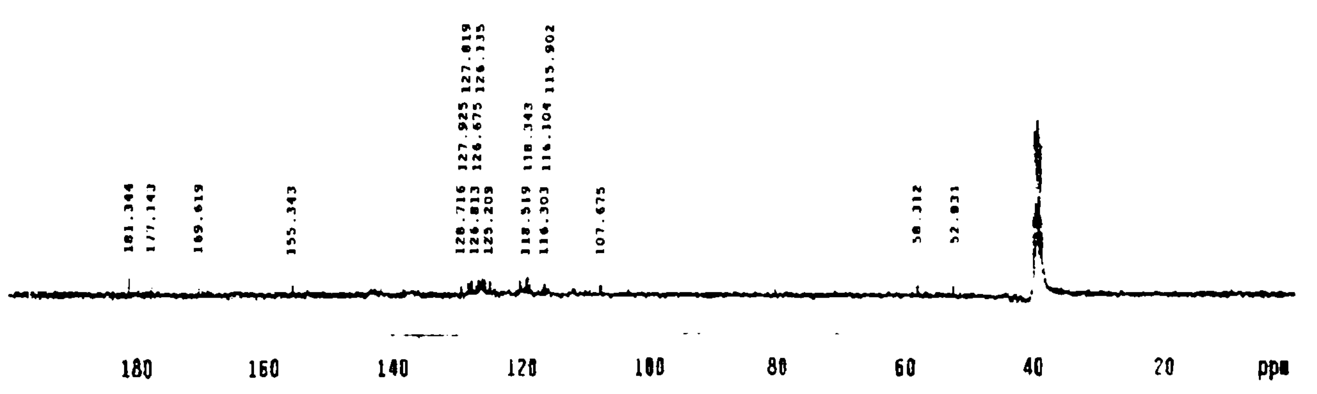
Tabel II.4.7 Rezultatele spectrometriei ^{13}C-RMN pentru compusii (XXIV-XXXII)

Nr. compus	^{13}C-RMN (($(CD_3)_2SO$) – (ppm)
XXIV	C_1=116,018; C_3=108,102; C_8=118,902; C_{11}=177,515; C_{12}=170,214; C_{13}=183,409; C_{15}=117,011; C_{16}=127,345; C_{18}=127,412; C_{19}=117,343; C_{20}=54,212; C_{21}=59,819; $C_{1'}$=157,101; $C_{3'}$=133,418; $C_{4'}$=133,011; $C_{5'}$=133,507; $C_{6'}$=125,411; COOH=172,144
XXV	C_1=115,902; C_3=107,675; C_8=118,343; C_{11}=177,143; C_{12}=169,619; C_{13}=181,344; C_{15}=116,104; C_{16}=127,819; C_{18}=127,925; C_{19}=116,303; C_{20}=52,831; C_{21}=58,312; $C_{1'}$=155,343; $C_{2'}$=118,519; $C_{3'}$=125,209; $C_{5'}$=126,675; $C_{6'}$=126,813; $C_{7'}$=126,135; $C_{8'}$=128,716
XXVI	C_1=115,795; C_3=107,314; C_8=117,499; C_{11}=176,543; C_{12}=170,298; C_{13}=182,522; C_{15}=115,434; C_{16}=127,308; C_{18}=127,543; C_{19}=115,919; C_{20}=53,878; C_{21}=57,412; $C_{1'}$=156,408; $C_{2'}$=124,070; $C_{3'}$=126,618; $C_{5'}$=126,909; $C_{6'}$=124,145
XXVII	C_1=115,606; C_3=107,443; C_8=118,605; C_{11}=176,901; C_{12}=170,646; C_{13}=182,103; C_{15}=116,303; C_{16}=127,434; C_{18}=127,598; C_{19}=116,519; C_{20}=52,978; C_{21}=58,121; $C_{1'}$=149,123; $C_{3'}$=118,504; $C_{4'}$=131,404; $C_{5'}$=128,409; $C_{6'}$=126,123; $C_{7'}$=126,541; $C_{8'}$=126,603
XXVIII	C_1=116,403; C_3=108,202; C_8=119,011; C_{11}=177,023; C_{12}=170,309; C_{13}=182,043; C_{15}=116,507; C_{16}=127,533; C_{18}=127,791; C_{19}=116,677; C_{20}=54,309; C_{21}=59,608; $C_{1'}$=157,841; $C_{2'}$=132,123; $C_{4'}$=140,313; $C_{6'}$=132,404; COOH=171,612
XXIX	C_1=116,311; C_3=108,344; C_8=119,445; C_{11}=177,245; C_{12}=170,433; C_{13}=182,858; C_{15}=117,245; C_{16}=126,549; C_{18}=126,803; C_{19}=117,513; C_{20}=53,447; C_{21}=58,125; $C_{1'}$=147,313; $C_{2'}$=128,709; $C_{4'}$=164,185; $C_{5'}$=118,212; $C_{6'}$=128,714; COOH=172,342
XXX	C_1=116,314; C_3=108,242; C_8=119,044; C_{11}=177,343; C_{12}=170,435; C_{13}=180,898; C_{15}=115,789; C_{16}=127,349; C_{18}=127,575; C_{19}=115,903; C_{20}=52,844; C_{21}=58,735; $C_{1'}$=155,498; $C_{2'}$=127,751; $C_{4'}$=135,348; $C_{5'}$=131,090; $C_{6'}$=127,891; COOH=172,312
XXXI	C_1=116,299; C_3=108,345; C_8=119,343; C_{11}=177,549; C_{12}=170,505; C_{13}=180,347; C_{15}=116,242; C_{16}=127,545; C_{18}=127,831; C_{19}=116,575; C_{20}=53,144; C_{21}=58,789; $C_{1'}$=157,303; $C_{2'}$=124,789; $C_{3'}$=133,425; $C_{5'}$=133,897; $C_{6'}$=124,903; COOH=172,845
XXXII	C_1=116,803; C_3=109,033; C_8=120,104; C_{11}=178,144; C_{12}=171,231; C_{13}=181,141; C_{15}=116,343; C_{16}=128,044; C_{18}=128,179; C_{19}=116,507; C_{20}=54,343; C_{21}=59,608; $C_{1'}$=151,603; $C_{3'}$=128,143; $C_{4'}$=130,104; $C_{6'}$=122,403

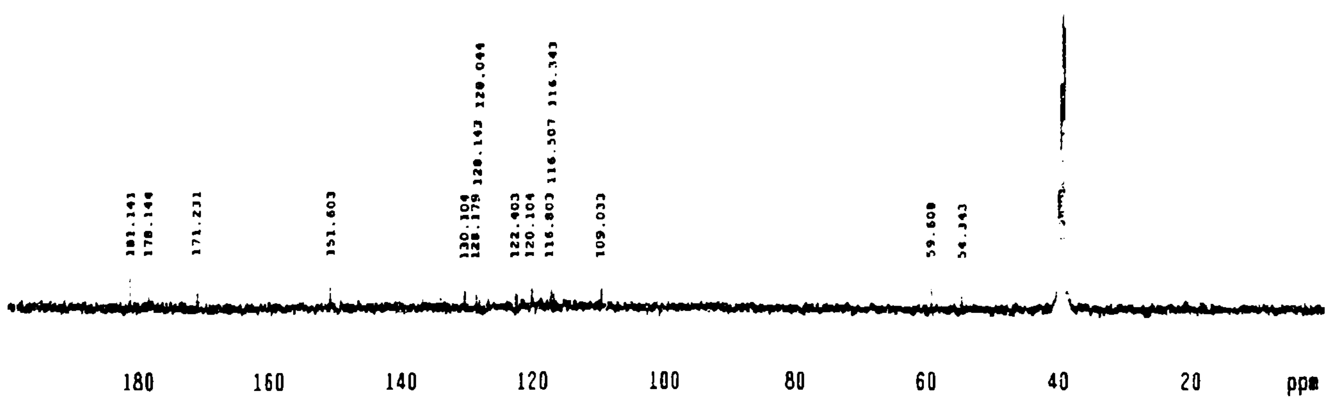
Fig.II.4.1. Spectrele ^{13}C-RMN ($((CD_3)_2SO)$) – (ppm) ale compuşilor XXIV – XXXII



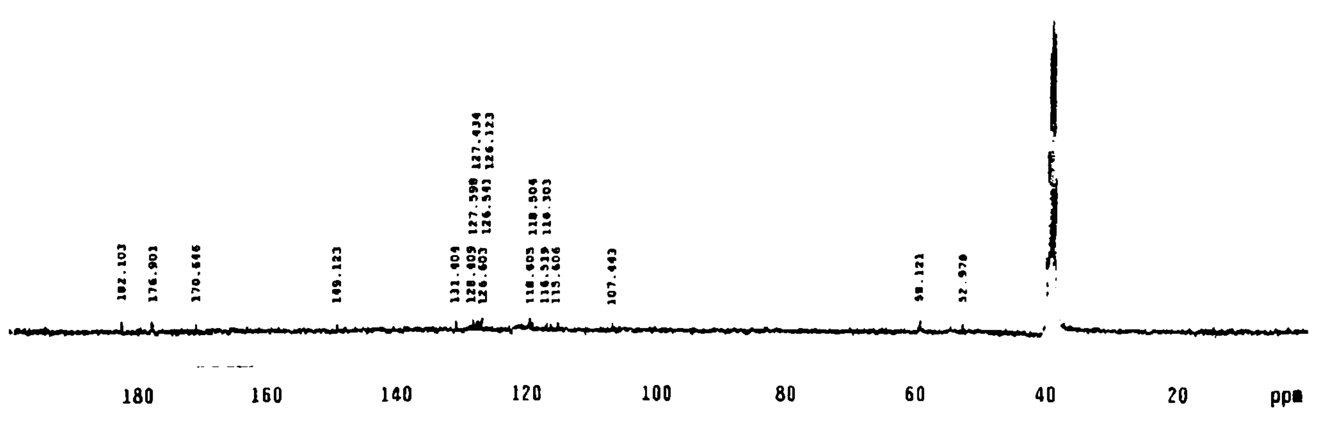
XXIV



XXV

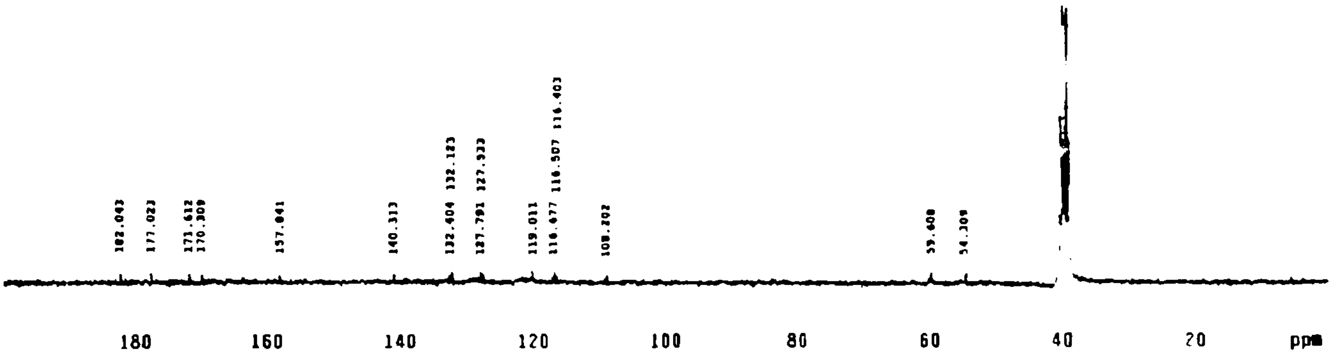


XXVI

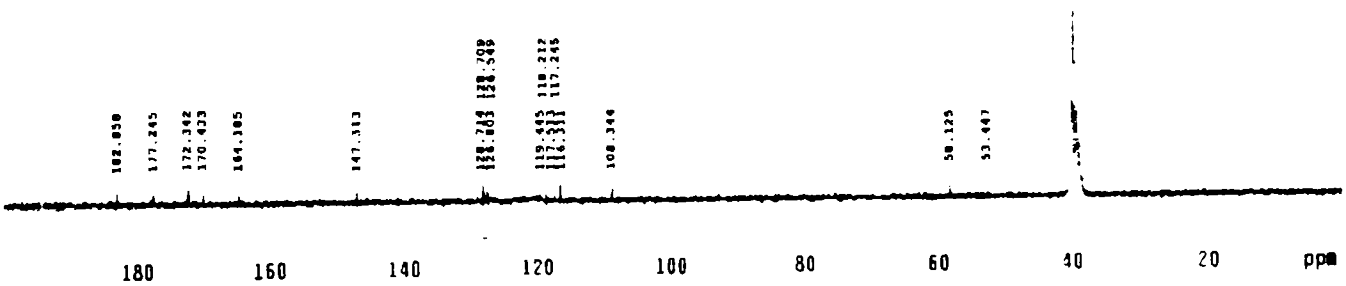


XXVII

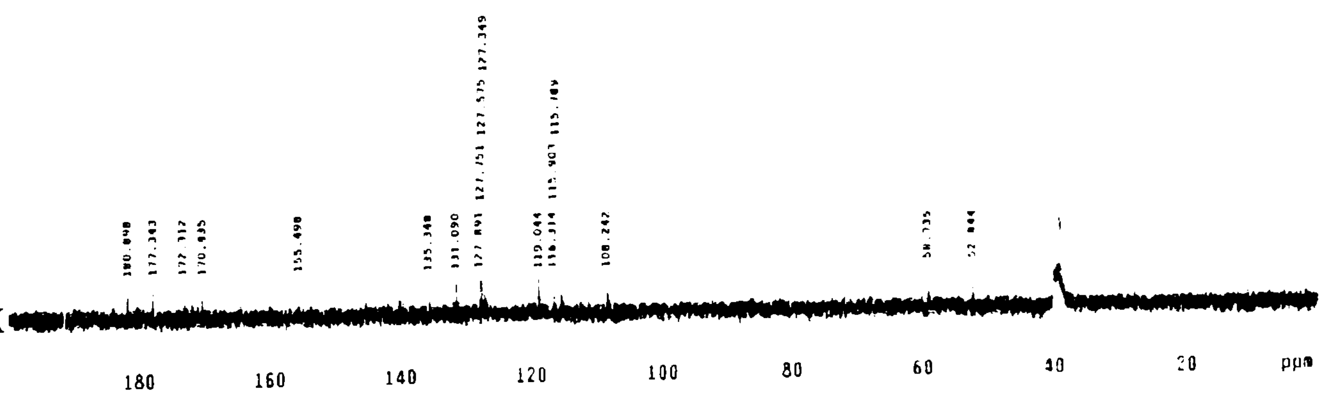
XVIII



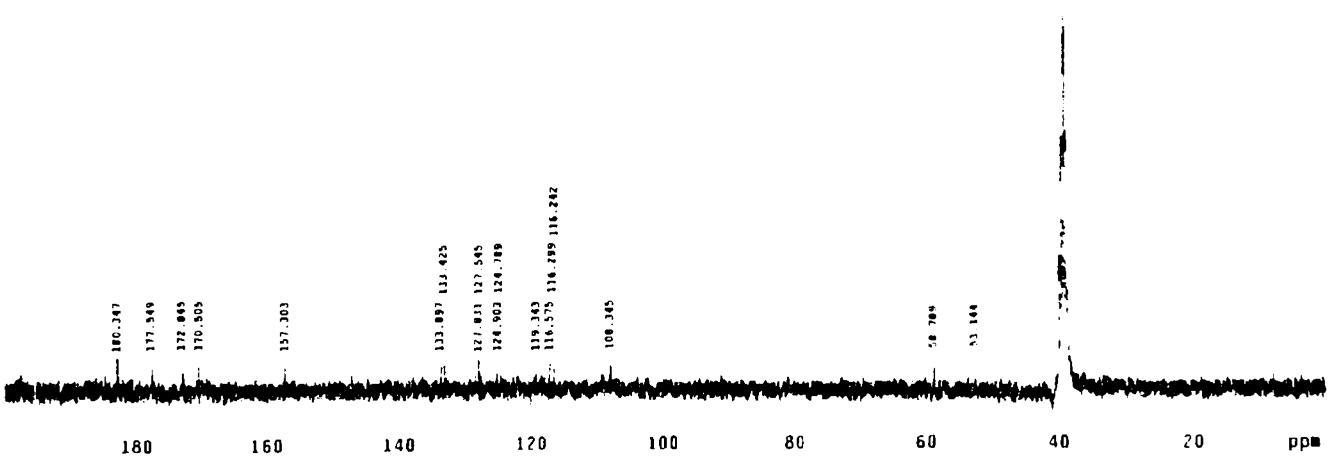
XXIX



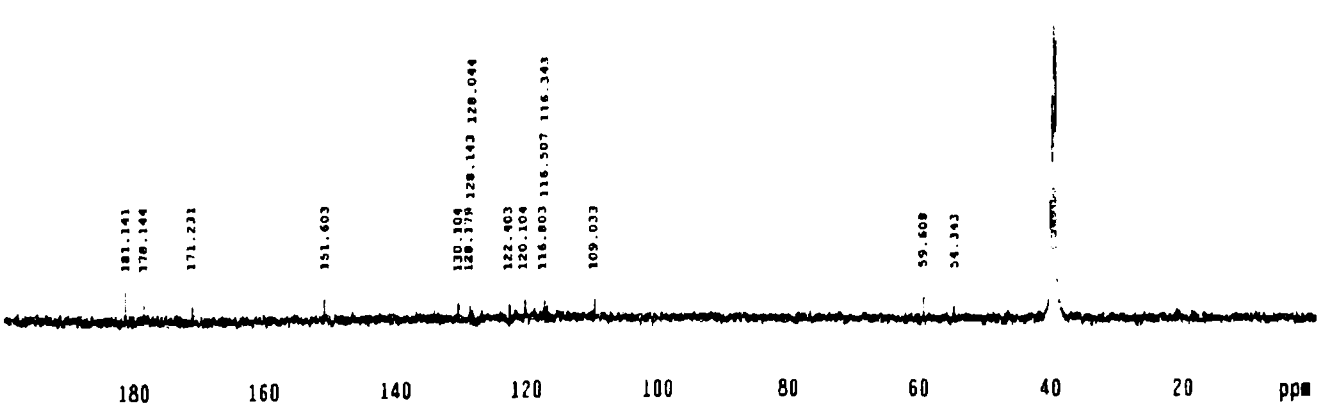
XXX



XXXI



XXII



Restul triazinic are atomii de carbon situaţi în spectru la o valoare a deplasării δ=169.619-183.409 ppm. cel legat de atomul de clor situându-se la valoarea cea mai mică a deplasării. iar atomul de carbon de care se leagă restul de ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului se situează la o valoare mare a deplasării.

Mai trebuie remarcat faptul că atomul de carbon C-3 din componenta de cuplare se regăseşte la o valoare scăzută a deplasării chimice δ=107,314-109,033 ppm, în timp ce atomul de carbon C-1' din componenta de diazotare legat de grupa azo se regăseşte la o valoare a deplasării δ=147,313-157,841 ppm.

Deplasările chimice în cazul tuturor compuşilor sintetizaţi şi variaţia acestora în funcţie de substituenţii grefaţi susţin structurile propuse pentru compuşii studiaţi.

<u>Concluzii</u>

- În cadrul studiului efectuat au fost stabilite metode de sinteză pentru o serie de 9 coloranţi azoici reactivi heterofuncţionali (XXIV-XXXII), produsele obţinute fiind caracterizate prin analiză elementală, puncte de topire, spectroscopie de absorbţie în domeniul vizibil şi infraroşu, spectroscopie de reflexie, spectrometrie ^{1}H şi ^{13}C-RMN, constatându-se că formulele de structură propuse pentru compuşii descrişi sunt corecte.
- Au fost analizate şi interpretate corelaţii între structura chimică a compuşilor studiaţi şi culoarea acestora, atât în soluţie cât şi după aplicare pe fibra celulozică.
- Benzile de absorbţie în domeniul vizibil sunt largi şi asimetrice pentru toţi compuşii ceea ce prognozează posibilitatea obţinerii prin aplicare a unor culori mult diferite de cele aşteptate conform lungimii de undă a maximului de absorbţie.
- Prin efectuarea spectrelor de absorbţie în domeniul infraroşu şi a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară (^{1}H şi ^{13}C) au fost evidenţiate caracteristicile structurale ale compuşilor sintetizaţi.
- Măsurătorile de culoare în sistem CIELAB caracterizează obiectiv culorile obţinute prin aplicarea coloranţilor pe suportul celulozic verificând faptul că prin modificarea concentraţiei de aplicare coeficienţii tricromatici nu variază.
- Lungimile de undă dominante definesc foarte bine culorile obţinute prin vopsire.
- Proprietăţile de rezistenţă ale vopsirilor obţinute sunt foarte bune ceea ce confirmă faptul că după vopsire, în toate cazurile coloranţii hidrolizaţi au fost indepărtaţi în totalitate prin spălare de pe fibră. De asemenea se remarcă o bună difuzie a colorantului în fibră în timpul vopsirii, chiar dacă masele moleculare ale acestor compuşi sunt relativ mari.

III. APLICAREA COLORANȚILOR SINTETIZAȚI PE SUPORT CELULOZIC

III.1. PROCESUL DE VOPSIRE CU COLORANȚI REACTIVI

Vopsirea unor suporturi celulozice (mai rar poliamidice) cu coloranți reactivi reprezintă un proces ireversibil care implică o reacție chimică a colorantului cu suportul în urma căreia se stabilește o legătură covalentă de tip eteric, tioeteric, iminic [44-47]. Din punct de vedere practic este deosebit de important să se poată stabili un factor care să exprime raportul dintre viteza de reacție cu celuloză și viteza de reacție cu apa, a colorantului. Un asemenea factor reprezintă, în fond, gradul de eficacitate sau randamentul coloristic (R).[136-140]

$$R = \frac{K_{cel}}{K_{H_2O}} \frac{[CelO^-]}{[HO^-]} \frac{[Col-X]_f}{[Col-X]_s} \qquad (III.1)$$

unde: K_{Cel} = constanta de viteză a reacției colorantului cu celuloza
K_{H2O} = constanta de viteză a reacției de hidroliză a colorantului

La pH-uri situate între 7 și 11 raportul $\frac{[CelO^-]}{[HO^-]} \cong 30$ iar $K_{Cel} \cong K_{H2O}$

În acest caz, relația de mai sus devine:

$$R = 30 \frac{[Col-X]_f}{[Col-X]_s} \qquad (III.2)$$

Aplicând această relație pentru cazul în care epuizarea flotei se situează la 65 – 70 %, ținând seama de volumul efectiv de vopsire (≅ 0,22 l/kg celuloză) și admițând un raport de flotă de 1:20, rezultă că viteza de reacție cu celuloza este de aproximativ 6000 de ori mai mare decât viteza reacției de hidroliză.

Ținând seama de reactivitate, în practică se folosește o clasificare a coloranților în:

- coloranți„fierbinți" (de mică reactivitate) aplicați la cca. 80°C
- coloranți„calzi" (de mare reactivitate) care vopsesc la 40° – 50°C

Trebuie însă precizat că în toate cazurile pentru ambele tipuri de coloranți, la vopsirea prin epuizare, odată cu creșterea temperaturii și a concentrației de colorant, flota trebuie să conțină cantități mărite de sare.

În ultima perioadă, marii producători de coloranți pentru a prezenta comportarea tehnologică și tinctorială a coloranților, oferă curbele SERF (substantivitate, epuizare, reactivitate, fixare) ale coloranților reactivi. Prin aceste curbe se prezintă comportarea colorantului separat, în procesul de epuizare și de fixare pe fibră. Deci, cele două faze sunt:

- adsorția colorantului pe fibră în prezența electrolitului
- fixarea colorantului pe fibră în prezența de alcalii

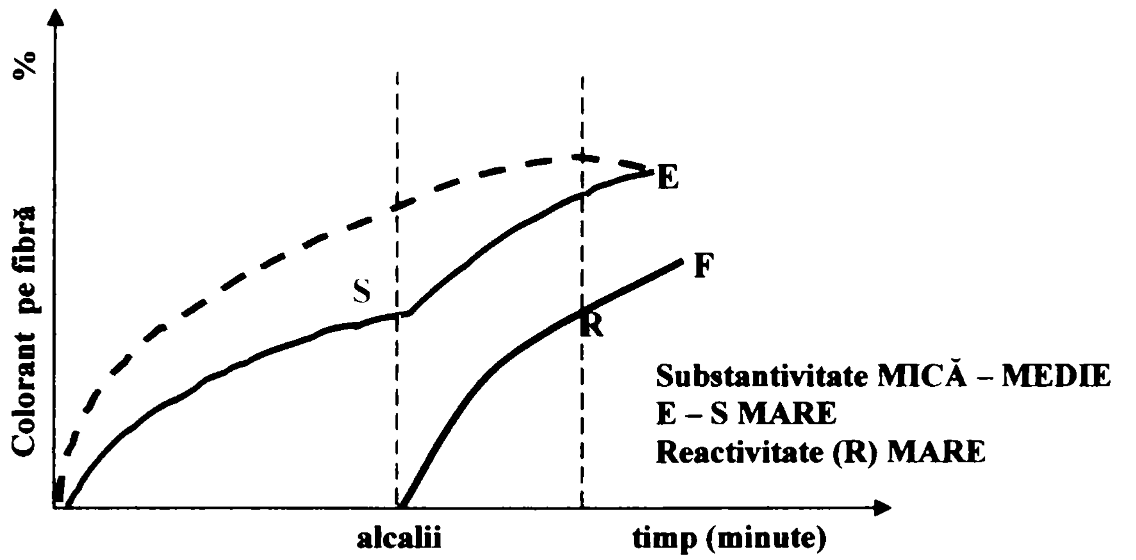


Fig. III.1 Diagrama SERF pentru coloranţi „CALZI"

S = substantivitatea – cantitatea de colorant epuizat pe fibră, în mediu neutru, cu electrolit
E = epuizarea – adsorţia suplimentară de colorant care are loc după adăugarea alcaliilor
R = reactivitatea – mărimea vitezei cu care colorantul se fixează pe fibră
F = fixarea – cantitatea de colorant care se fixează în final, pe fibră prin reacţie chimică

Hotărâtoare pentru comportarea şi proprietăţile unui colorant reactiv sunt valorile:

EF – reprezentând cantitatea colorant care se pierde prin hidroliză şi care trebuie îndepărtat după încheierea procesului de vopsire, pentru a obţine rezistenţe umede bune.

ES – nivelul de epuizare atins în stadiul iniţial al fixării cu alcalii. Egalizarea, respectiv uniformitatea unei vopsiri este cu atât mai bună cu cât valoarea E –S este mai mică. În acest caz se evită epuizarea bruscă a colorantului pe fibră, în condiţiile în care poate fi şi fixat. Se înţelege că după fixarea colorantului, migrarea respectiv egalizarea ulterioară, nu mai poate avea loc[141].

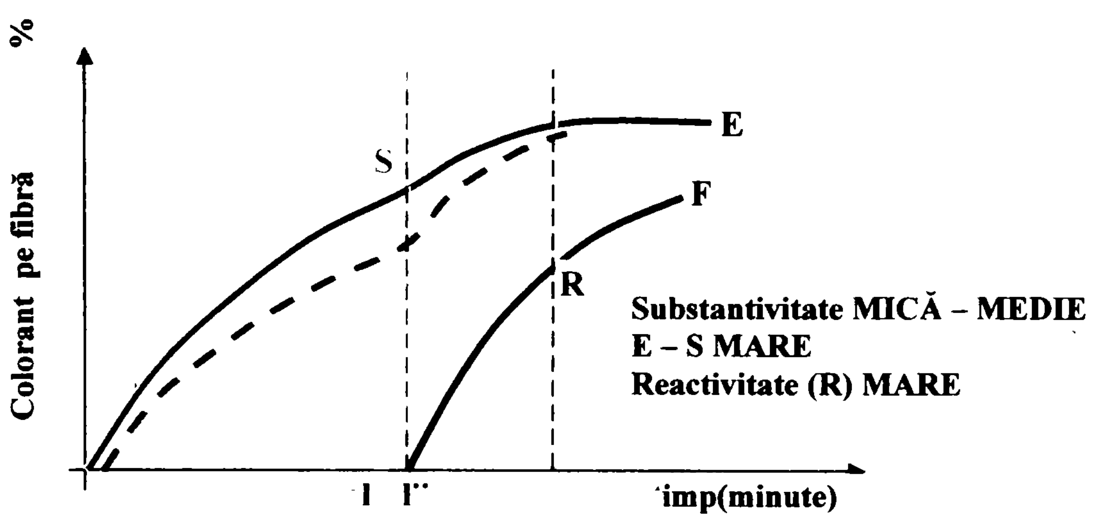


Fig. III.2 Diagrama SERF pentru coloranţi „FIERBINŢI"

Dacă se compară diverse sisteme reactive se pot observa următoarele:

- la coloranţi cu substantivitate mică sau medie dar cu reactivitate mare la adaosul de alcalii încă o parte importantă de colorant epuizează şi se fixează brusc pe fibră, ceea ce în anumite condiţii, poate conduce la neuniformitate.

- coloranţi cu substantivitate medie sau mare, dar reactivitate mică oferă posibilităţi de egalizare-uniformizare, în special pentru faptul că la temperatura de 80° C se stimulează migrarea şi pătrunderea.

În concluzie, se poate afirma că la vopsire toţi coloranţii solicită prezenta unui electrolit, alcalii temperatură şi un timp pentru definitivarea reacţiei de fixare.

Migrarea sau egalizarea are loc în prima perioadă şi este favorizată de auxiliarii adecvaţi şi de temperatură. Fixarea coloranţilor de fibră celulozică este determinată de alcalii, în majoritatea cazurilor la un pH = 10-11.

III.1.1. VOPSIREA PRIN EPUIZARE

Vopsirea în flote diluate se realizează în mod obişnuit în două faze: adsorbţia fizică din flota cu săruri datorită substantivităţii şi reacţia cu fibra, accelerată prin adăugarea de alcalii după ce s-a ajuns la un echilibru de adsorbţie. Prima fază durează în mod obişnuit 30 minute iar cea dea doua 90 minute. Faţă de coloranţii convenţionali există unele deosebiri de principiu, care trebuie respectate. Coloranţii reactivi având o tehnologie de aplicare relativ simplă cu bune propietăţi de egalizare, determină de multe ori, unele inconsecvenţe în aplicare şi rezultate mai slabe. Pentru rezultate corespunzătoare reţetele de lucru trebuie respectate cu multă atenţie.

Coloranţii monoclortriazinici monoreactivi sau direactivi cum sunt Procion H, HEXL, Sinten H, Cibacron E, P, Basilen E şi P, Ostazin H, Reactiv M, fac parte din grupa coloranţi„fierbinţi ,'. Pentru aplicare acestor coloranţi au fost elaborate mai multe metode de vopsire. Alegerea celei mai potrivite metode se face în funcţie de natura materiei prime şi de tipul instalaţiilor de vopsit din dotare.

Principalele metode recomandate pentru vopsirea cu aceşti coloranţi pe bumbac, bumbac mercerizat şi vâscoză –celofibră, sub diverse forme (puf, fire sau în bucată) sunt prezentate în tabelul III.1.1.1:

Tabel III.1.1.1. Metode de vopsire

Metode şi utilaje de vopsit	Bumbac nemercerizat Metoda	Bumbac mercerizat, vâscoză, celofibră Metoda
Vopsirea în puf sau fibre		
-aparat de vopsit în container	2	2
-maşini de vopsit sculuri	1	1
-aparat de vopsit bobine sau suluri de urzeli	2	2
-aparat de vopsit bobine sau suluri de urzeli	3	2
Vopsirea în bucata		
-cadă cu vârtelniţă	2	1
-jet	2	2
-jet (cu grad foarte ridicat de automatizare)	3	2
-jigher	1,2	2

Metoda 1.- această metodă se recomandă pentru suporturi dificil de vopsit şi în general în toate cazurile când este necesară îmbunătăţirea uniformităţii şi a pătrunderii.

Modul de desfăşurare a procesului tehnologic de vopsire este prezentat în fig. III.3.

Tehnologiile prezentate au un caracter de principiu, fiind imposibil să se elaboreze o metodă care să corespundă din toate punctele de vedere pentru toţi coloranţii monoclortriazinici care sunt oferiţi de zeci de producători.

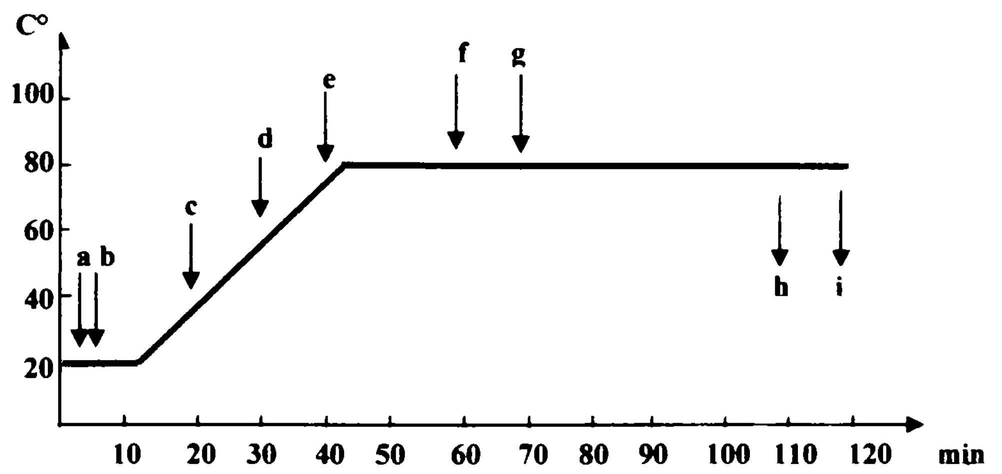


Fig. III.3 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranţi rectivi la temperatura de 80°C

a=auxiliar chimic; b=colorant; c=electrolit 10%; d=electrolit 25%; e=electrolit 65%; f=alcalii 50%; g=alcalii 50%; h=spălare(pentru culori pastel si medii);
i = spălare pentru culori închise

Combinaţiile de sare, sodă calcinată şi sodă caustică sunt variabile în funcţie de concentraţia colorantului[142]. O variantă a acestei metode recomandată pentru textilele din bumbac, bumbac mercerizat,celofibră, vâscoză este prezentat în figura III.4.

Această metodă se bazează pe proprietatea coloranţilor triazinici de a fi stabili chiar la 100° C în medii nealcaline, deci se recomandă controlarea mediului de vopsire şi reglarea pH-ului la ^{3},^{3} -6,^{3}.

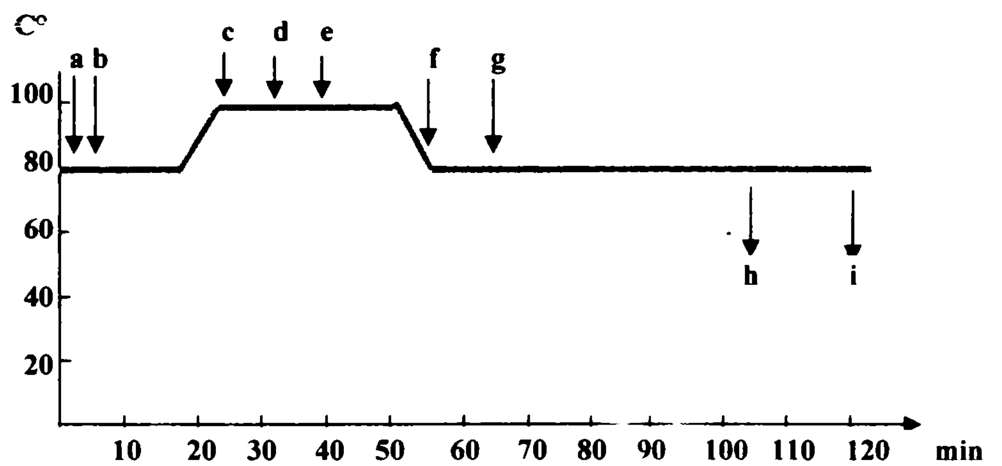


Fig. III.4 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranţi reactivi la temperatura de 80°C

Metoda 2. (*salt of start*) se recomandă pentru vopsiri pe jigher, căzi cu vârtelniţă, aparate tip jet.

Diagrama de vopsire este prezentată în figura III.5

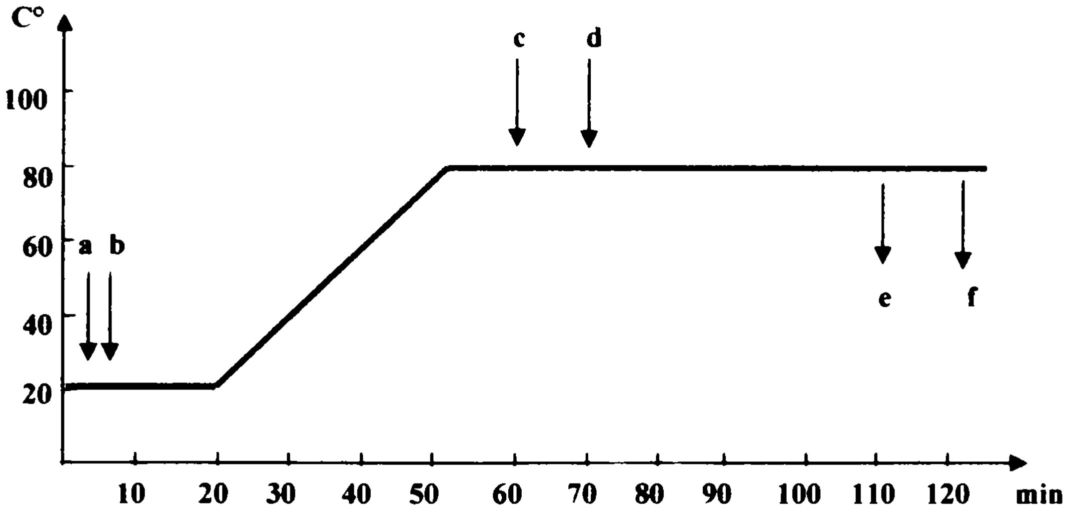


Fig. III.5 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranţi reactivi la temperatura de 80°C

a=auxiliar+electrolit; b=colorant; c=alcalii 50%; d=alcalii 50%;
e=spălare pentru culori pastel şi medii; f'=spălare pentru culori intense;

Metoda 3. - (*all in*) este mai puţin utilizată deoarece necesită o supraveghere atentă a desfăşurării, o automatizare avansată pentru conducerea procesului tehnologic. Astazi această metodă nu mai este recomandată.

Coloranţii Procion M, Basilen M, Levafix E EA, EN precum şi similarii lor fabricaţi de diverse firme din SUA, India, Japonia, China fac parte din grupa coloranţilor „calzi".

Spre deosebire de grupa coloranţilor „fierbinţi" care sunt formaţi din coloranţi monoclortriazinici din grupa coloranţilor „calzi" fac parte coloranţi diclortriazinici, difluoclorpirimidinici, diclorchinoxalinici, vinilsulfonici. Toţi aceşti coloranţi au comun faptul că vopsesc la temperaturi de 40° -60° C[143-144].

Metoda standard de vopsire cu aceşti coloranţi este prezentată în figura III.6.

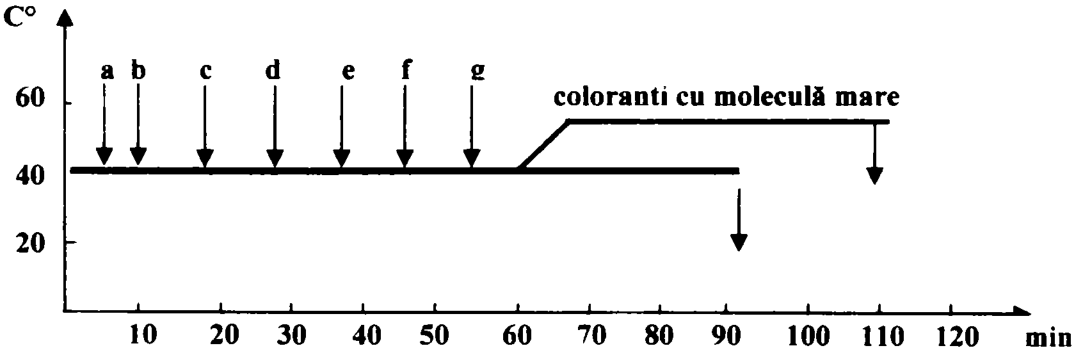


Fig. III.6 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranţi reactivi la temperatura de 60°C

a=auxiliari chimici; b=colorant; c=electrolit 10%, d=electrolit 20%; e=electrolit 70%; f=alcalii 1/3; g=alcalii 2/3

În cazul acestei metode deosebim două variante vopsirea dirijată prin temperatură şi vopsirea dirijată prin pH cu diagramele prezentate în figurile III.7, III.8, III.9.

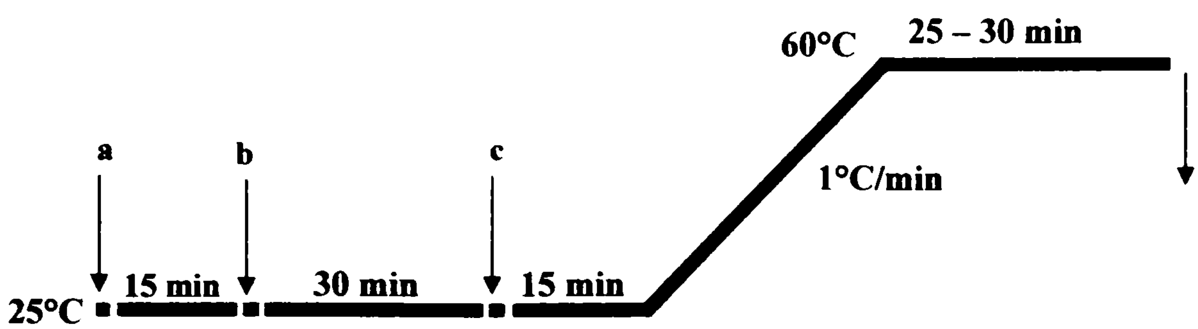


Fig. III.7 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranţi reactivi la temperatura de 60°C

a=colorant b=electrolit c=alcalii

Prin utilizarea acestei tehnologii cele mai bune rezultate se obţin cu aparatele de vopsit fire şi materiale depuse pe sul perforat.

În cazul metodei de vopsire dirijată prin pH reglarea şi conducerea procesului de vopsire se face prin dozarea alcaliilor, vopsirea se face la temperatura constantă de 50°C.

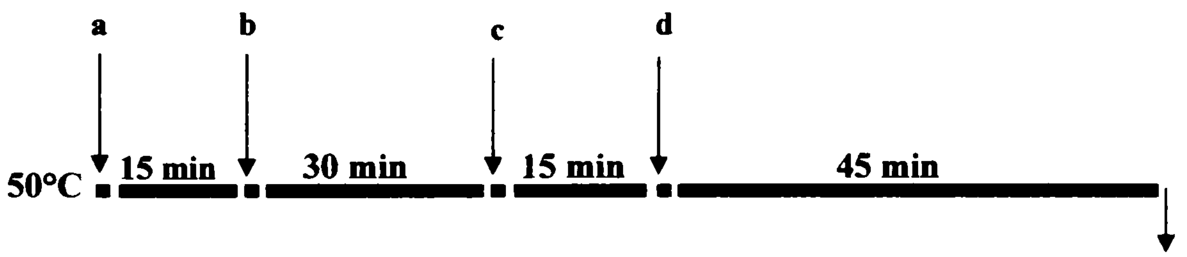


Fig. III.8 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranţi reactivi la temperatura de 50°C

a=colorant; b=electrolit; c=2-4 g/l sodă calcinata; d=0,³-2 ml/l soluţie NaOH 38°Be

În cazul dozării automate diagrama se prezintă astfel:

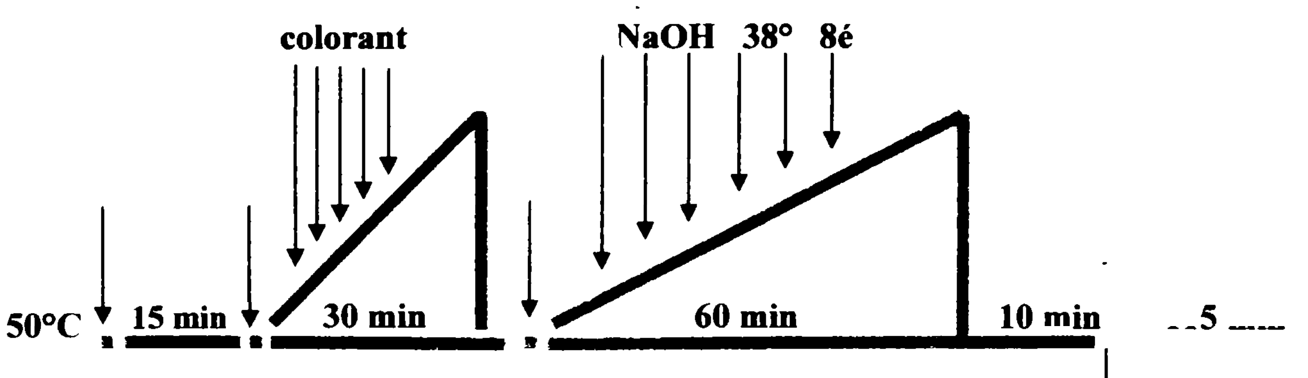


Fig. III.9 Diagrama de vopsire a suporturilor textile din bumbac cu coloranti reactivi la temperatura de 50°C

a=electrolit + bicarbonat b=colorant c=x ml/l NaOH 38°Be

III.1.2. VOPSIREA SEMICONTINUĂ ŞI CONTINUĂ CU COLORANŢI REACTIVI

Prin metoda semicontinuă se înteleg acele procese în care au loc cel puţin două faze între care există întreruperi tehnologice.

Metoda prin impregnare – depozitare la rece („pad batch") este o metodă simplă din punct de vedere tehnic şi avantajoasă economic. Metoda constă în impregnarea suportului cu soluţia de colorant împreună cu auxiliarii şi alcaliile necesare, rolarea lui pe suluri sau role

uriaşe, care după învelire în folie se depozitează pe o durată necesară procesului de vopsire. Durata depozitării este un parametru important al tehnologiei şi este în funcţie de reactivitatea colorantului.

În cazul coloranţilor diclortriazinici cu reactivitate mare se utilizează pompa de dozare pentru dozarea automata a alcaliilor.

Temperatura flotei de impregnare şi a spaţiului de depozitare este 20°- 25°C durata de depozitare este de 4 ore, excepţie fac coloranţii ftalocianinici ce au durata de depozitare până la 24 ore.

Şi în cazul coloranţilor monoclortriazinici se recomandă ca vopsirea să se facă prin dozarea automata a alcaliilor. Această tehnologie este indicată pentru articolele din celuloză regenerată sau din bumbac mercerizat, articole tricotate, articole structurate, ţesături grele foarte netede[145].

În cazul vopsirii cu coloranţi reactivi fără dozare automata, o atenţie deosebită trebuie acordată coloranţilor cu reactivitate ridicată, care în mediu alcalin au o stabilitate limitată. În acest caz, la coloranţii diclortriazinici, se utilizează bicarbonatul de sodiu pentru alcalinizarea flotelor. Coloranţii monoclotriazinici având o reactivitate scăzută, pentru fixare necesită alcalinitate mai puternică. Se recomandă procedeul cu sodă caustică şi silicat de sodiu.

Metoda de vopsire prin impregnare-developare pe jigher (pad –jig) are importanţă mai mult istorică.

Dintre procedeele continue de vopsire o importanţă deosebită o prezintă următoarele:
- procedeul de termofixare (fixare termică pad – thermofix)
- procedeul prin aburire cu uscare intermediară (pad –dry – steam)
- procedeul de aburire fără uscare intermediară (pad – steam)

Prin procedeul prin fixarea termică (pad – thermofix) fixarea coloranţilor reactivi are loc fără apă, rolul acesteia fiind preluat de uree. Pentru reducerea posibilităţilor de migrare a coloranţilor în timpul uscării este necesară ca după impregnare, stoarcerea pe foulard să fie cât mai avansată. La culori deschise se recomandă ca soluţia de colorant să fie îngroşată cu un aglutinant.

Rolul decisiv în fixare este determinat de alcalii, în funcţie de structura coloranţilor.

Tabel III.1.2.1. Adaosul de alcalii la coloranţii monoclortriazinici

Substanţa	**Concentraţia g/l**		
Colorant monoclortriazinic	până la 10	10 – 50	peste 50
Hidroxid de sodiu	10	20	30
Oxidant HBS	2	2	2

Tabel III.1.2.2. Adaosul de alcalii la coloranţii diclortriazinici

Substanţa	**Concentraţia g/l**		
Colorant diclortriazinic	până la 10	10 – 50	peste 50
Bicarbonat de sodiu	10	15 – 30	30
Oxidant HBS	2	2	2

Procedeul prin aburire cu uscare intermediară este clasic şi comportă următoarele faze intermediare: fulardare cu soluţie de colorant, uscare impregnare pe fulardul al doilea cu auxiliari, aburire, spălare.

Temperatura de impregnare pe fulard poate fi de 20°-25°C sau 80°C, temperatura de uscare poate fi 120° -140° C.

Impregnarea pe al doilea fulard se face cu soluţia de alcalii şi electrolit necesară fixării.Soluţia de fixare conţine clorură de sodiu şi solutie de hidroxid de sodiu 38°Bé. Aburirea se realizeaza cu abur saturat la 102°-103°C timp de 60-90 secunde pentru coloranţii monoclortriazinici şi 30- 60 secunde pentru coloranţii diclortriazinici[146].

Procedeul prin aburire fără uscare intermediară nu poate fi aplicat decât în cazul vopsirilor pastel şi medii. Prin acest procedeu se economiseşte o fază de uscare. Firma austriaca Kusters afirmă că în instalaţia „Flexnip" prin impregnare ud pe ud se obţin rezultate identice cu cele obţinute prin aburire cu uscare intermediară.

III.2. VOPSIREA CU COLORANŢI REACTIVI VINILSULFONICI (I-XIV)

Măsurătorile de culoare pentru eşantioanele de tricot din bumbac vopsite cu coloranţii reactivi vinilsulfonici permit o tratare obiectivă a caracteristicilor culorilor obţinute în primul rând datorită faptului că aşa cum se cunoaşte, coordonatele tricromatice nu variază în funcţie de concentraţia coloranţilor, ele fiind proprietăţi intrinseci ale acestora, identificând cu precizie nuanţa obţinută(anexa I).

Tabelul III.2.1 Lungimea de undă dominantă în spectrele de reflexie

Nr. compus		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Lungimea de undă dominantă λ_D(nm)	Concentraţie colorant pe tricot de bumbac 1%	509	515	493	393	495	492	503	372	605	647	598	654	614	675

Determinările efectuate au permis calcularea coeficienţilor cromatici in sistem CIE1931 şi a coeficienţilor cromatici in sistem CIELAB. Pe baza acestora s-a calculat diferenţa de culoare înregistrate pe mostrele vopsite la două concentraţii de aplicare diferite (1% şi 3%) (tabelul III.2.2., III.2.3.). Diferenţele de culoare (ΔE) astfel obţinute sunt exprimate ca diferenţe de luminozitate (ΔL), diferenţe de saturaţie (ΔC) şi diferenţe de nuanţă (ΔH) (tabelul III.2.4).

Tabelul III.2.2 Rezultatele spectrometriei de reflexie (concentraţia de aplicare 1%)

Nr. compus			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XIX	X	XI	XII	XIII	XIV
A	Valori Tristimulus	X	38,50	40,75	41,90	79,07	62,65	61,43	52,01	69,53	10,82	12,39	15,76	13,13	7,38	32,99
		Y	24,45	28,74	26,75	70,64	43,84	42,50	37,32	57,64	10,68	13,55	15,23	13,59	8,07	38,26
		Z	4,31	7,51	3,70	14,44	7,27	5,28	7,26	9,15	6,31	7,69	8,27	7,91	3,45	21,48
	Coordonate cromatice	x	0,5724	0,5292	0,5792	0,4817	0,5508	0,5625	0,5384	0,5101	0,3892	0,3685	0,4014	0,3791	0,3906	0,3558
		y	0,3635	0,3732	0,3697	0,4303	0,3854	0,3892	0,3864	0,4228	0,3840	0,4029	0,3879	0,3926	0,4270	0,4126
	CIELAB 77	L	56,53	60,55	58,74	87,31	72,12	71,22	67,52	80,54	39,03	43,58	45,95	43,64	34,13	68,21
		a	38,53	27,90	39,04	1,06	33,22	34,41	28,20	11,53	-7,19	-16,15	-6,27	-11,77	-13,57	-29,44
		b	25,74	12,46	34,51	29,51	33,72	44,11	25,82	38,80	-17,87	-17,72	-16,62	-18,75	-5,77	-24,46
C	Valori Tristimulus	X	27,31	31,19	29,26	63,59	46,55	44,50	39,09	53,64	10,79	12,99	15,25	13,40	7,26	35,48
		Y	19,44	24,95	21,10	68,08	36,54	34,81	32,00	52,87	11,78	15,32	16,50	15,18	8,82	43,95
		Z	15,03	25,62	12,71	44,85	25,15	17,82	24,42	28,61	21,03	25,38	27,50	26,27	11,22	70,10
	Coordonate cromatice	x	0,4421	0,3815	0,4639	0,3602	0,4301	0,4582	0,4093	0,3970	0,2474	0,2419	0,2574	0,2443	0,2659	0,2373
		y	0,3146	0,3051	0,3346	0,3857	0,3376	0,3584	0,3350	0,3913	0,2702	0,2854	0,2785	0,2768	0,3230	0,2939
	CIELAB 77	L	51,19	57,02	53,06	86,05	66,93	65,60	63,34	77,80	40,87	46,08	47,63	45,88	35,63	72,20
		a	37,77	27,46	37,32	-5,93	33,63	33,54	26,97	5,70	-4,90	-12,04	-4,65	-8,50	-12,06	-22,92
		b	14,68	5,05	23,41	30,30	22,89	33,61	17,86	36,35	-15,10	-13,43	-14,02	-15,17	-2,76	-16,96
D 65	Valori Tristimulus	X	26,69	30,44	28,64	62,38	45,55	43,61	38,22	52,63	10,42	12,57	14,75	12,96	7,06	34,38
		Y	19,24	24,78	20,90	68,24	36,21	34,47	31,76	52,83	11,81	15,38	16,53	15,24	8,86	44,17
		Z	13,86	23,63	11,75	41,71	23,15	16,46	22,52	26,56	19,43	23,48	25,40	24,27	10,39	64,85
	Coordonate cromatice	x	0,4464	0,3861	0,4673	0,3620	0,4342	0,4613	0,4132	0,3987	0,2501	0,2445	0,2603	0,2470	0,2684	0,2398
		y	0,3218	0,3143	0,3410	0,3960	0,3452	0,3646	0,3433	0,4002	0,2835	0,2991	0,2917	0,2904	0,3368	0,3080
	CIELAB 77	L	50,97	56,86	52,84	86,12	66,68	65,33	63,15	77,77	40,91	46,15	47,67	45,96	35,72	72,34
		a	39,04	28,32	38,76	-5,32	35,22	35,41	28,22	6,72	-5,83	-12,91	-5,49	-9,51	-12,54	-24,23
		b	14,38	4,86	23,02	30,13	22,62	33,17	17,61	36,13	-15,01	-13,34	-13,93	-15,01	-2,65	-16,76

A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

Structura coloranţilor azoici sintetizaţi, respectiv componenta de cuplare influenţează decisiv nuanţa obţinută. Astfel, aşa cum era de aşteptat componentele de cuplare de tipul acidului 2-hidroxibenzoic din structura colorantului (VIII) şi a acidului 2,5-dicloro-4-(3-metil-5-oxo-4,5-dihidro-pirazol-1-il)-benzensulfonic din structura colorantului (IV) conduc la obţinerea unor coloranţi cu nuanţă galbenă – lungimea de undă dominantă se situează în jurul valorii λ_D= 400 nm, ceilalţi compuşi monoazoici având nuanţe de roşu – lungimea de undă dominantă situându-se în intervalul λ_D= 492-515 nm – deplasările batocrome cele mai mari înregistrându-se în cazul compuşilor (I) şi (II) unde cuplarea sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului se realizează în vecinătatea unei grupe amino cu care grupa azo realizează legături de hidrogen intramoleculare.

Tabelul III.2.3 Rezultatele spectrometriei de reflexie (concentraţia de aplicare 3%)

Nr. compus		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XIX	X	XI	XII	XIII	XIV
Valori Tristimulus	X	24,59	29,94	27,75	76,88	50,22	49,53	37.88	62,09	3,04	5,36	5,84	3,69	3,43	18,76
	Y	14,04	19,48	16,01	66,83	30,57	30,72	24,67	50,06	2,96	6,04	5,72	3,95	3,79	25,03
	Z	1,66	4,28	1,33	7,76	2,43	2,05	3,24	5,87	1,92	3,98	3,64	2,69	1,62	17,79
Coordonate cromatice	x	0,6103	0,5576	0,6155	0,5075	0,6034	0,6018	0,5759	0,5261	0,3836	0,3485	0,3842	0,3574	0,3880	0,3046
	y	0,3485	0,3628	0,3551	0,4412	0,3673	0,3733	0,3749	0,4242	0,3733	0,3926	0,3763	0,3823	0,4286	0,4065
CIELAB 77	L	44,29	51,24	46,99	85,42	62,15	62,27	56,75	76,10	19,87	29,52	28,69	23,50	22,96	57.11
	a	42,53	33,09	43,37	5,05	46,86	44,53	35,70	14,79	-3,99	-14,17	-5,38	-9,54	-11,10	-38,79
	b	31,73	16,89	41,54	54,02	52,65	57,38	35,15	48,71	-14,07	-18,26	-16,82	-16,75	-4,53	-33,27
Valori Tristimulus	X	16,22	21,84	18,10	58,77	34,04	33,53	26,77	46,47	3,08	5,94	5,87	3,98	3,38	23,00
	Y	10,22	15,92	11,60	62,02	22,73	23,09	19,55	44,79	3,29	7,04	6,38	4,56	4,16	30,93
	Z	5,85	14,78	4,59	22,69	8,64	7,00	11,06	17,84	6,45	13,20	12,14	8,96	5,26	57,53
Coordonate cromatice	x	0,5023	0,4157	0,5280	0,4096	0,5204	0,5271	0,4665	0,4259	0,2398	0,2269	0,2409	0,2273	0,2638	0,2063
	y	0,3164	0,3029	0,3382	0,4322	0,3475	0,3629	0,3408	0,4106	0,2568	0,2689	0,2615	0,2607	0,3250	0,2775
CIELAB 77	L	38,23	46,87	40,57	82,92	54,80	55,16	51,33	72,76	21,18	31,90	30,35	25,45	24,20	62,45
	a	41,45	32,93	41,63	-3,72	47,17	43,83	35,00	8,29	-2,15	-9,57	-3,60	-6,41	-10,14	-28,98
	b	19,63	7,79	29,42	54,50	37,95	44,29	24.75	45,92	-12,22	-14,30	-14,30	-13,68	-2,01	-22,99
Valori Tristimulus	X	15,85	21,33	17,72	57,84	33,38	32,90	26,21	45,66	2,96	5,74	5,66	3,83	3,29	22,20
	Y	10,08	15,77	11,45	62,17	22,44	22,78	19,34	44,74	3,30	7,06	6,39	4,58	4,19	31.13
	Z	5,40	13,62	4,25	21,23	7,94	6,46	10,18	16,60	5,96	12,21	11,21	6,83	4,87	53,26
Coordonate cromatice	x	0,5059	0,4206	0,5303	0,4095	0,5236	0,5294	0,4703	0,4267	0,2425	0,2293	0,2435	0,2297	0,2663	0,2083
	y	0,3218	0,3110	0,3426	0,4402	0,3519	0,3666	0,3471	0,4181	0,2699	0,2825	0,2747	0,2746	0,3390	0,2920
CIELAB 77	L	37,99	46,67	40,33	83,00	54,49	54,85	51,09	72,72	21,20	31,95	30,37	25,50	24,28	62,61
	a	42,73	33,97	43,08	-2,69	49,24	45,98	36,54	9,51	-2,84	-10,41	-4,44	-7,31	-10,55	-30,68
	b	19,25	7,57	28,97	54,16	37,58	43,78	24,47	45,61	-12,16	-14,23	-14,23	-13,54	-1,91	-22,79

A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale

C= iluminant corespunzator luminii zilei

D65= iluminant standard

Pentru compuşii bisazoici (VIII, IX, X)[147], în cazul în care aceştia se obţin fie prin bicuplarea sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului cu acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, fie prin cuplarea succesivă a sării de diazoniu a acidului 4-amino-benzensulfonic şi apoi cu sarea de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului se obţin compuşi cu nuanţă albastră (compusul IX si XI). Prin introducerea unei componente de diazotare ce conţine o grupă nitro în moleculă, 4-nitro-fenilamina din compusul (XII) sau prin introducerea unei componente de diazotare cu nucleu naftalenic, acid 4-amino-naftalen-1-sulfonic (compusul X), are loc o deplasare spre verde a lungimii de undă dominante din spectrele de reflexie. O

astfel de deplasare se înregistrează şi în cazul compusului (XIII), compus cu structură stilbentrisazoică, în care efectul batocrom se obţine prin extinderea conjugării[148].

Datorită conjugării se obţine un colorant cu nuanţă albastru-verzuie şi în cazul colorantului reactiv cu structură ftalocianinică (XIV), caz în care lungimea de undă dominantă se situează la λ_D= 675 nm.

Interpretarea direcţiei de schimbare a nuanţei coloranţilor în funcţie de semnul diferenţei de nuanţă din diagrama (a,b, ΔH) conduce în cazul compuşilor (I-VIII) la concluzia că, deoarece a>0, b>0 şi ΔH>0 la mărirea concentraţiei de aplicare a coloranţilor pe tricot din bumbac de la 1% la 3% are loc o abatere de nuanţă spre galben cu excepţia colorantului reactiv cu structura IV caz în care prin efectuarea măsurătorilor de culoare pe epruvetele vopsite, prin modificarea concentraţiei de aplicare în acelaşi sens, se obţine a<0, b>0, ΔH>0 ceea ce indică o abatere de nuanţă spre verde[149].

Tabelul III.2.4 Măsurători de culoare

Iluminant/ Diferenţe de culoare		Număr compus													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XIX	X	XI	XII	XIII	XIV
A	Δ E	14,21	11,54	14,36	24,90	25,38	18,93	16,10	11,33	19,80	14,21	17,28	20,37	11,50	16,98
	Δ L	-12,24	-9,31	-11,76	-1,89	-9,97	-8,94	-10,77	-4,43	-19,17	-14,06	-17,26	-20,15	-11,17	-11,11
	Δ C	6,73	6,59	7,95	24,72	23,15	16,68	11,87	10,43	-4,64	-0,86	-0,10	-2,86	-2,76	12,82
	Δ H	2,58	1,75	2,24	2,30	2,93	0,16	1,59	0,27	1,77	1,86	0,90	0,88	0,19	0,70
C	Δ E	14,35	11,85	14,52	24,50	23,61	18,14	16,00	11,12	20,09	14,42	17,32	20,60	11,62	12,96
	Δ L	-12,96	-10,16	-12,49	-3,13	-12,14	-10,44	-12,01	-5,04	-19,69	-14,18	-17,28	-20,43	-11,44	-9,74
	Δ C	5,34	5,91	6,93	23,75	19,86	14,83	10,51	9,87	-3,47	-0,83	-0,03	-2,28	-2,04	8,48
	Δ H	3,08	1,55	2,61	5,14	3,96	0,22	1,14	0,96	1,96	2,48	1,08	1,17	0,34	1,09
D 65	Δ E	14,34	11,96	14,51	24,37	23,86	18,28	16,17	11,10	20,14	14,44	17,33	20,62	11,64	13,13
	Δ L	-12,98	-10,19	-12,51	-3,12	-12,20	-10,48	-12,06	-5,06	-19,72	-14,20	-17,30	-20,45	-11,45	-9,73
	Δ C	5,26	6,07	6,84	23,63	20,09	14,97	10,71	9,84	-3,61	-0,93	-0,07	-2,39	-2,10	8,75
	Δ H	3,11	1,56	2,71	5,09	4,13	0,45	1,23	0,89	1,99	2,48	1,09	1,15	0,34	1,13

Δ E=diferenta de culoare;
Δ L=diferenta de luminozitate;
Δ C=diferenta de saturatie;
Δ H=diferenta de nuanta;
A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

În cazul coloranţilor reactivi bisazoici (IX-XII), a colorantului cu structură stilbentrisazoică (XIII) şi a celui cu structură ftalocianinică (XIV) în urma măsurătorilor de culoare pe mostrele din tricot de bumbac vopsite cu aceştia, se obţine a<0, b<0, ΔH>0 ceea ce înseamnă că prin creşterea concentraţiei de aplicare are loc o abatere a nuanţei spre albastru.

În cazul coloranţilor azoici, aşa cum se poate observa din rezultatele obţinute pentru rezistenţele la lumină (tabelul III.2.5), acestea sunt influenţate în mică măsură de natura componentei de cuplare, ele situându-se în intervalul 3-4, mai ales că substituenţii prezenţi în componenta de cuplare sunt, pe lângă grupele amino şi hidroxi, grupe sulfonice sau carboxilice necesare pentru obţinerea unor solubilităţi bune. Prezenţa grupelor amino libere în moleculă (compusii I, II, III, XIII) conduce la obţinerea unor rezistenţe relativ scăzute la

lumină, iar acetilarea acestora nu conduce la obţinerea unor rezistenţe superioare aşa cum se poate observa şi în cazul compusului (VII)[150].

Rezistenţele la spălare sunt bune şi foarte bune pentru toţi termenii sintetizaţi, ceea ce este normal pentru coloranţii fixaţi reactiv. In cazul coloranţilor nelegaţi chimic de fibră şi neîndepărtaţi total prin spălare indică o hidrofilicitate scăzută a acestora dar şi o fixare bună prin legături van der Waals şi legături de hidrogen în interiorul fibrei. Acest fenomen este sesizat sub acţiunea unor factori exteriori mai energici de îndepărtare a colorantului nelegat reactiv de fibră şi anume în cazul rezistenţelor la frecare umedă unde se remarcă o scădere a valorii acestora.

Tabelul III.2.5 Rezistenţele vopsirilor pe tricot din bumbac

Nr. compus			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Rezistenta a spălare		Bumbac	5	5	5	5	4-5	4-5	5	5	5	4-5	5	5	3-4	4-5
		Nylon	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Modificare nuanţă	5	5	5	5	3-4	4-5	5	5	5	5	5	5	5	4-5
Rezistenţa a apă rece		Bumbac	5	4	5	5	5	2	5	5	4-5	3	5	4	2-3	2-3
		Nylon	3-4	5	5	5	5	2-3	5	4	5	4	5	5	4	3
		Modificare nuanţă	4	4-5	4-5	5	3-4	3-4	5	3	5	5	5	5	4-5	3-4
Rezistenţa la transpiraţie	acidă	Bumbac	5	5	5	5	4-5	2-3	5	5	5	3-4	4-5	3-4	2-3	3-4
		Nylon	5	5	5	5	5	3	5	4	5	4	5	5	3-4	5
		Modif. nuanţă	5	5	5	5	5	5	4-5	4-5	5	4	4-5	5	4	4-5
	alcalină	Bumbac	5	4-5	5	5	5	2	5	4-5	5	3	5	4-5	5	3-4
		Nylon	5	5	5	5	5	2-3	5	5	5	5	5	5	5	5
		Modif. nuanţă	5	4-5	5	5	3	3	5	4-5	4	5	5	5	5	4-5
Rezistenţa la frecare	uscată		5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5
	umedă		5	4-5	3-4	4-5	5	3-4	5	4-5	4/5	4	4-5	4-5	3-4	3-4
Rezistenţa la lumină			3	4	3	5	3-4	3-4	3-4	4	4	3	3-4	3-4	3-4	6-7

1-rezistenta foarte slaba; 2-rezistenta slaba; 3-rezistenta medie; 4-rezistenta buna; 5-rezistenta foarte buna;

Cele mai scăzute valori ale rezistenţelor umido-termice se înregistrează în cazul compusului (VI) unde structura colorantului permite asocierea intra- şi intermoleculară prin legături de hidrogen puternice, explicându-se astfel cel puţin parţial că o parte din colorantul hidrolizat a aderat puternic la fibra celulozică, fapt confirmat şi de rezistenţa bună la spălare a vopsirii şi deci de faptul că este greu de îndepărtat prin spălare, dar aşa cum se constată el cedând în cazul celorlalte tratamente la care este supus materialul vopsit.

Cea mai ridicată rezistenţă la lumină este înregistrată în cazul colorantului cu structură ftalocianinică (XIV) unde stabilitatea ciclului porfirinic explică valoarea (VI-VII) obţinută pe scara de albastru. Spre deosebire de aceasta, rezistenţele umido-termice sunt relativ scăzute din cauza afinităţii mari a colorantului hidrolizat pentru fibra celulozică şi îndepărtarea greoaie a acestuia prin spălare după vopsire. Molecula colorantului (XIII) sugerează o comportare de tip colorant direct datorită caracteristicilor structurale (planaritate,conjugare extinsă,etc.) ceea ce înrăutăţeşte calitatea vopsirii din cauza faptului că produsul de hidroliză al colorantului vopseşte fibra ca un colorant direct [151].

Rezistenţa la lumină cea mai ridicată din seria coloranţilor azoici se înregistrează în cazul compusului (IV) derivat care are în structura componentei de cuplare doi atomi de clor care îmbunătăţesc considerabil această proprietate.

III.3. VOPSIREA CU COLORANŢI REACTIVI MONOCLORTRIAZINICI (XV-XXIII)

Dacă se compară valorile înregistrate pentru lungimile de undă ale maximelor de absorbţie ale coloranţilor în soluţie apoasă cu lungimile de undă dominante obtinute în spectrele de reflexie pentru eşantioanele de bumbac vopsite cu coloranţii reactivi monoclortriazinici se constată o deplasare generală batocromă, diferenţele dintre lungimile de undă situându-se în domeniul λ_D-$\lambda_{abs.}$= 7-13 nm(anexa I).

Tabelul III.3.1 Lungimea de undă dominantă în spectrele de reflexie

Nr. compus		XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
Lungimea de undă dominantă λ_D(nm)	Concentraţie colorant pe tricot de bumbac 1%	553	558	544	558	546	574	549	552	540

Deplasările batocrome ale lungimii de undă dominante în spectrele de reflexie se datorează interacţiunilor în special prin legături de hidrogen intermoleculare cu fibra textilă.

Structura compuşilor studiaţi influenţează culoarea obţinută astfel că menţinând aceeaşi componentă de cuplare şi variind componenta de diazotare se obţin coloranţi cu nuanţă roşie, lungimea de undă dominantă situându-se în jurul valorii λ_D=550 nm. Deplasările batocrome cele mai mari se înregistrează în cazul compuşilor (XVI) şi (XVIII) din cauza extinderii conjugării prin intermediul nucleelor naftalenice din componenta de diazotare.

Tabelul III.3.2 Rezultatele spectrometriei de reflexie (concentraţia de aplicare 1%)

Nr. compus			XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
A	Valori Tristimulus	X	48,85	27,62	52,62	40,32	56,06	36,25	59,07	50,80	59,60
		Y	31,22	20,16	35,33	23,83	39,08	26,49	40,66	33,68	41,88
		Z	10,88	11,62	12,73	8,55	13,75	14,43	15,07	13,10	14,14
	Coordonate cromatice	x	0,5372	0,4650	0,5226	0,5546	0,5148	0,4697	0,5145	0,5206	0,5155
		y	0,3433	0,3394	0,3509	0,3277	0,3589	0,3432	0,3542	0,3452	0,3622
	CIELAB 77	L	62,69	52,01	66,01	55,91	68,81	58,50	69,94	64,71	70,79
		a	40,98	21,18	36,21	46,64	32,47	23,07	34,58	37,26	32,14
		b	0,46	-20,95	-1,10	-0,81	0,01	-20,15	-2,56	-4,71	2,08
C	Valori Tristimulus	X	37,29	23,67	41,17	29,55	44,46	31,05	46,98	39,79	47,41
		Y	26,22	19,67	30,68	19,24	34,54	25,53	35,87	29,36	36,90
		Z	37,83	39,48	43,99	29,73	47,27	49,17	52,01	45,21	48,75
	Coordonate cromatice	x	0,3680	0,2858	0,3554	0,3764	0,3521	0,2936	0,3483	0,3479	0,3563
		y	0,2587	0,2375	0,2648	0,2450	0,2735	0,2414	0,2660	0,2568	0,2773
	CIELAB 77	L	58,24	51,47	62,24	50,97	65,39	57,59	66,42	61,10	67,20
		a	43,19	21,36	38,17	47,47	34,33	24,50	37,00	38,82	34,87
		b	-9,60	-23,26	-9,82	-11,53	-7,89	-23,29	-10,91	-13,10	-6,30
D 65	Valori Tristimulus	X	36,31	22,77	40,07	28,72	43,30	29,99	45,72	38,69	46,18
		Y	25,98	19,51	30,44	19,02	34,29	25,35	35,61	29,13	36,61
		Z	34,76	36,41	40,47	27,37	43,50	45,34	47,84	41,60	44,86
	Coordonate cromatice	x	0,3741	0,2894	0,3611	0,3824	0,3575	0,2979	0,3539	0,3536	0,3618
		y	0,2677	0,2479	0,2743	0,2533	0,2832	0,2518	0,2757	0,2662	0,2868
	CIELAB 77	L	58,02	51,27	62,03	50,71	65,20	57,42	66,22	60,89	66,99
		a	44,05	20,83	38,89	48,26	35,05	24,22	37,68	39,41	35,71
		b	-9,73	-23,49	-9,95	-11,80	-8,01	-23,48	-11,01	-13,24	-6,45

A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

Efectul hipsocrom cel mai pronuntat se înregistrează aşa cum era de aşteptat în cazul compusului (XX) unde efectul atrăgător de electroni al celor două grupe sulfonice din componenta de diazotare provoacă acest efect (λ_D=540 nm).
Efectul batocrom cel mai pronuntat se înregistrează în cazul compusului (XX) unde pe de o parte grupele hidroxil şi carboxil din componenta de diazotare pot forma legături de hidrogen intermoleculare cu substratul celulozic, iar pe de altă, parte existenţa grupei hidroxil donoare de electroni aflată în conjugare cu grupa azo explică această comportare. Lungimea de undă dominantă se situează în acest caz la λD=574 nm, culoarea obţinută fiind violet.

Măsurătorile de culoare pentru eşantioanele de tricot din bumbac vopsite cu coloranţii reactivi monoclortriazinici au permis calcularea coeficienţilor tricromatici şi a coeficienţilor CIELAB, permiţând calcularea pe baza acestora a diferenţelor de culoare înregistrate prin variaţia concentraţiei de aplicare a coloranţilor pe fibră (1% şi 3%). Diferenţele de culoare (ΔE) obţinute se exprimă ca diferenţe de luminozitate (ΔL), diferenţe de saturaţie (ΔC) şi diferenţe de nuanţă (ΔH).

Tabelul III.3.3 Rezultatele spectrometriei de reflexie (concentraţia de aplicare 3%)

Nr. compus			XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
A	Valori Tristimulus	X	38,07	18,18	41,94	30,56	48,49	22,72	47,98	40,57	50,40
		Y	21,46	12,04	24,67	16,23	29,78	15,24	29,45	23,81	30,90
		Z	6,14	7,74	7,54	4,70	9,00	9,67	9,88	8,41	8,28
	Coordonate cromatice	x	0,5798	0,4789	0,5656	0,5935	0,5556	0,4770	0,5495	0,5574	0,5626
		y	0,3267	0,3172	0,3327	0,3152	0,3413	0,3200	0,3373	0,3271	0,3450
	CIELAB 77	L	53,45	41,28	56,76	47,28	61,47	45,96	61,17	55,90	62,43
		a	50,52	26,53	47,72	52,38	45,31	27,47	45,24	47,45	46,10
		b	8,00	-21,95	5,79	6,87	6,64	-23,18	2,10	-0,12	11,78
C	Valori Tristimulus	X	26,89	15,13	30,36	20,77	35,75	19,32	35,88	29,74	36,87
		Y	16,26	11,41	19,41	11,89	24,07	14,39	24,00	19,04	24,58
		Z	21,76	26,52	26,54	16,55	31,48	33,31	34,70	29,48	29,10
	Coordonate cromatice	x	0,4143	0,2851	0,3978	0,4220	0,3915	0,2882	0,3794	0,3800	0,4072
		y	0,2505	0,2151	0,2544	0,2417	0,2637	0,2147	0,2538	0,2433	0,2714
	CIELAB 77	L	47,32	40,27	51,17	41,05	56,16	44,79	56,09	50,73	56,66
		a	52,79	26,35	49,64	52,95	47,10	29,69	47,85	49,19	48,64
		b	-5,27	-25,23	-6,47	-6,11	-5,02	-27,09	-9,40	-11,58	-0,81
D 65	Valori Tristimulus	X	26,19	14,48	29,55	20,17	34,83	18,59	34,93	28,90	35,98
		Y	16,06	11,26	19,19	11,71	23,82	14,23	23,75	18,81	24,31
		Z	19,95	24,44	24,36	15,22	28,90	30,69	31,84	27,07	26,72
	Coordonate cromatice	x	0,4211	0,2886	0,4043	0,4282	0,3978	0,2926	0,3859	0,3864	0,4135
		y	0,2582	0,2244	0,2625	0,2487	0,2721	0,2241	0,2624	0,2516	0,2794
	CIELAB 77	L	47,05	40,01	50,90	40,75	55,91	44,57	55,84	50,47	56,40
		a	53,88	25,83	50,64	53,85	48,14	29,39	48,79	50,00	49,93
		b	-5,42	-25,56	-6,64	-6,44	-5,16	-27,33	-9,52	-11,76	-0,98

A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

Analizând rezultatele obținute se poate afirma că diferentele de culoare obținute prin creșterea concentrației de aplicare se încadrează în domeniul ΔE=12-19, ceea ce calitativ corespunde unor diferențe observabile și se datorează în principal unei întunecări a nuanței (ΔL=7-12), respectiv o creștere a saturației în aceeași măsură (ΔC=4-15) și mai puțin din cauza unei diferențe de nuanță (ΔH=0-7). Se remarcă că diferențele de culoare cele mai mici se înregistrează în cazul compușilor (XVI) și (XX) în care se manifestă efectul batocrom cel mai pronunțat asupra lungimii de undă dominante în spectrele de reflexie. Aceste diferențe de culoare sunt foarte puțin influențate de tipul de iluminant.

Din analiza datelor obținute în sistem CIELAB, se constată că pentru toți compușii, parametrul **a** are o valoare apreciabilă și este pozitiv, parametrul **b** are o valoare mică și semn negativ, iar diferența de nuanță (ΔH) are o valoare mică și este pozitivă.

Tabelul III.3.4 Măsurători de culoare

Iluminant/ Diferențe de culoare		Număr compus								
		XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
A	ΔE	15,28	12,03	16,30	12,91	16,21	13,62	14,56	14,23	18,95
	ΔL	-9,24	-10,73	-9,25	-8,64	-7,34	-12,53	-8/,77	-8,81	-8,36
	ΔC	10,17	4,64	11,84	6,18	13,33	5,31	10,61	9,89	15,38
	ΔH	6,67	2,83	6,31	7,34	5,60	0,56	4,77	5,20	7,25
C	ΔE	15,17	12,42	16,29	12,56	16,01	14,32	15,05	14,75	18,19
	ΔL	-10,93	-11,20	-11,07	-9,92	-9,23	-12,80	-10,33	-10,37	-10,54
	ΔC	8,80	4,90	10,65	4,45	12,14	6,38	10,18	9,57	13,22
	ΔH	5,77	2,19	5,42	6,29	4,89	0,76	4,02	4,29	6,72
D 65	ΔE	15,34	12,49	16,51	12,62	16,30	14,38	15,28	14,94	18,56
	ΔL	-10,97	-11,26	-11,12	-9,96	-9,29	-12,85	-10,38	-10,43	-10,59
	ΔC	9,04	4,94	10,92	4,55	12,46	6,39	10,45	9,79	13,66
	ΔH	5,78	2,20	5,44	6,27	4,92	0,76	4,04	4,30	6,77

Δ E=diferenta de culoare;
Δ L=diferenta de luminozitate;
Δ C=diferenta de saturatie;
Δ H=diferenta de nuanta;
A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

Având în vedere aceste considerații prin prisma diagramei interpretării direcției de schimbare a nuanței în funcție de semnul diferenței de nuanță, se constată că în toate cazurile prin creșterea concentrației de aplicare are loc o abatere de nuanță spre roșu.

Pentru toți compușii sintetizați așa cum se poate observa din rezultatele obținute, pentru rezistențele la lumină, acestea sunt influențate în mică masură de natura componentei de diazotare, ele situându-se în majoritate in intervalul 4-5.

Componentele de diazotare conțin grupe sulfonice și/sau carboxilice pentru obținerea unor coloranți cu solubilitate mare în apă. Cea mai mare rezistență la lumină se obține în cazul compusului (XV) în care probabil legătura de hidrogen intramoleculară realizată între grupa carboxil și grupa azo stabilizează molecula în reacții de descompunere fotochimică.

Rezistențele la spălare sunt bune și foarte bune pentru toți compușii studiați, fapt absolut normal pentru coloranții fixați prin legături covalente cu substratul textil.

Tabelul III.3.5 Rezistenţele vopsirilor pe tricot din bumbac

Nr. compus			XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
Rezistenţa la spălare	**Bumbac**		5	5	5	5	5	4-5	5	5	5
	Nylon		5	5	5	5	5	4-5	5	5	5
	Modificare nuanţă		5	5	5	5	4-5	3	5	5	5
Rezistenţa la apă rece	**Bumbac**		5	5	5	5	3	2-3	5	5	3
	Nylon		5	5	5	5	3-4	3	5	5	5
	Modificare nuanţă		5	5	5	5	4-5	3-4	5	5	5
Rezistenţa la transpiraţie	**acidă**	**Bumbac**	5	5	5	5	4-5	3-4	5	5	5
		Nylon	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Modif. nuanţă	4-5	5	5	4-5	5	3-4	5	5	5
	alcalină	**Bumbac**	5	5	5	5	3-4	3-4	5	5	5
		Nylon	5	5	5	5	4-5	4	5	5	5
		Modif. nuanţă	5	4-5	5	5	5	3	5	5	5
Rezistenţa la frecare	**uscată**		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	umedă		5	5	5	4-5	5	5	5	5	5
Rezistenţa la lumină			5	4	4	4-5	3-4	3-4	4	5	4-5

1-rezistenta foarte slaba; 2-rezistenta slaba; 3-rezistenta medie; 4-rezistenta buna; 5-rezistenta foarte buna;

Analizând rezistenţele umido-termice se constată că valorile cele mai scazute se înregistrează în cazul compuşilor (XIX) şi (XX) unde structura coloranţilor permite asocierea intermoleculară puternică prin legături de hidrogen favorizând aderarea la fibră a colorantului hidrolizat în procesul de vopsire şi îndepărtarea dificilă a acestuia prin spălare. Acest fapt conduce astfel la obţinerea de rezistenţe ale vopsirii mai scăzute la tratamente mai energice (transpiraţie acidă şi/sau alcalină).

III.4. VOPSIREA CU COLORANŢI REACTIVI HETEROFUNCŢIONALI (XXIV-XXXII)

Comparând lungimile de undă dominante obţinute în spectrele de reflexie pentru eşantioanele de bumbac vopsite cu coloranţii reactivi heterofuncţionali se constată o deplasare batocromă de la λ_D=518 nm înregistrat în cazul compusului (XXII) până la λ_D=576 nm, diferenţa dintre lungimile de undă fiind de 58nm, cu 10 nm mai mare decât cea înregistrată în spectrele de absorbţie(anexa I).

Tabelul III.4.1 Lungimea de undă dominantă în spectrele de reflexie

Nr. compus		XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
Lungimea de undă dominantă λ_D (nm)	Concentraţie colorant pe tricot de bumbac 1%	552	555	533	559	544	576	547	533	518

Dacă se compară lungimile de undă ale maximelor de absorbţie şi lungimile de undă dominante din spectrele de reflexie pentru fiecare compus se constată o deplasare batocromă obţinută în cazul spectrelor de reflexie situată în domeniul λ_D-λ_{abs}= 5-31 nm, din cauza interacţiunilor colorant-fibră mai puternice decât cele colorant-apă. Astfel se explică obţinerea prin vopsire a unor culori diferite de cele prognozate de lungimea de undă a maximului de absorbţie.

Tabelul III.4.2 Rezultatele spectrometriei de reflexie (concentraţia de aplicare 1%)

Nr. compus			XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
A	Valori Tristimulus	X	55,10	49,65	57,39	52,24	57,68	39,02	56,03	48,54	60,35
		Y	37,70	40,68	41,37	36,16	40,64	29,80	38,55	32,90	45,63
		Z	13,07	17,97	14,45	13,55	14,15	14,72	13,38	12,01	14,22
	Coordonate cromatice	x	0,5204	0,4584	0,5069	0,5124	0,5129	0,4671	0,5190	0,5194	0,5021
		y	0,3561	0,3756	0,3654	0,3547	0,3613	0,3568	0,3571	0,3521	0,3796
	CIELAB 77	L	67,80	69,95	70,43	66,64	69,92	61,48	68,42	64,08	73,30
		a	34,51	11,74	28,58	32,54	31,46	18,74	34,04	34,18	22,99
		b	0,74	-11,66	0,37	-2,99	0,55	-15,96	0,67	-1,69	6,12
C	Valori Tristimulus	X	43,19	42,97	45,88	41,21	45,76	33,33	43,95	37,91	48,63
		Y	32,97	40,25	37,30	32,26	36,15	29,00	33,86	28,89	41,62
		Z	44,92	60,11	49,18	46,10	48,44	49,62	45,93	41,12	48,04
	Coordonate cromatice	x	0,3567	0,2998	0,3466	0,3447	0,3511	0,2977	0,3552	0,3513	0,3517
		y	0,2723	0,2808	0,2818	0,2698	0,2773	0,2590	0,2737	0,2677	0,3009
	CIELAB 77	L	64,13	69,65	67,50	63,56	66,63	60,78	64,85	60,68	70,61
		a	36,03	11,61	29,26	32,60	32,70	18,93	35,15	34,66	23,52
		b	-7,56	-12,91	-6,22	-9,81	-6,96	-18,26	-7,40	-9,27	0,30
D 65	Valori Tristimulus	X	42,07	41,67	44,68	40,12	44,57	32,27	42,80	36,89	47,41
		Y	32,73	40,13	37,08	32,06	35,91	28,85	33,63	28,69	41,40
		Z	41,35	55,52	45,32	42,51	44,60	45,80	42,28	37,87	44,31
	Coordonate cromatice	x	0,3622	0,3035	0,3516	0,3498	0,3563	0,3018	0,3606	0,3566	0,3562
		y	0,2818	0,2922	0,2918	0,2795	0,2871	0,2698	0,2833	0,2773	0,3110
	CIELAB 77	L	63,94	69,56	67,34	63,39	66,45	60,65	64,66	60,50	70,45
		a	36,78	11,38	29,88	33,17	33,38	18,71	35,87	35,28	24,24
		b	-7,69	-13,02	-6,36	-9,99	-7,08	-18,42	-7,53	-9,42	0,14

A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

În cazul compusului (XXIX) se înregistrează cel mai puternic efect batocrom.In acest compus, pe de o parte grupele hidroxil şi carboxil din componenta de diazotare pot forma legături de hidrogen intermoleculare cu substratul celulozic, iar pe de altă parte existenţa grupei hidroxil donoare de electroni aflată în conjugare cu grupa azo explică această comportare. Lungimea de undă dominantă se situează în acest caz la λ_D=576 nm, culoarea obţinută fiind violet.

Diferenţele de culoare înregistrate prin variaţia concentraţiei de aplicare a coloranţilor pe fibră (1% şi 3%) se pot calcula prin măsurători de culoare pentru eşantioanele de tricot din bumbac vopsite cu coloranţii reactivi heterofuncţionali. Diferenţele de culoare (ΔE) obţinute se exprimă ca diferenţe de luminozitate (ΔL), diferenţe de saturaţie (ΔC) şi diferenţe de nuanţă (ΔH).

Tabelul III.4.3 Rezultatele spectrometriei de reflexie (concentraţia de aplicare 3%)

Nr. compus			XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
A	Valori Tristimulus	X	43,08	36,57	48,37	34,77	47,98	25,50	46,57	41,85	57,30
		Y	26,29	28,52	32,82	20,75	30,28	18,01	28,98	25,69	40,74
		Z	8,16	13,78	11,13	7,14	9,49	10,23	9,19	8,80	12,20
	Coordonate cromatice	x	0,5557	0,4637	0,5240	0,5549	0,5468	0,4745	0,5496	0,5482	0,5198
		y	0,3391	0,3616	0,3555	0,3312	0,3450	0,3352	0,3420	0,3365	0,3695
	CIELAB 77	L	58,31	60,35	64,01	52,67	61,89	49,51	60,77	57,74	69,99
		a	44,27	16,08	34,03	43,40	42,15	23,71	43,27	43,21	30,28
		b	5,25	-14,68	1,71	0,90	5,10	-19,52	4,52	1,13	7,77
C	Valori Tristimulus	X	31,76	31,37	37,53	25,42	35,93	21,58	34,68	31,08	44,86
		Y	21,21	27,94	28,56	16,80	24,98	17,22	23,75	21,12	35,84
		Z	28,53	46,44	38,19	24,74	33,07	34,87	32,07	30,58	41,71
	Coordonate cromatice	x	0,3897	0,2967	0,3599	0,3796	0,3823	0,2930	0,3833	0,3754	0,3665
		y	0,2602	0,2642	0,2738	0,2510	0,2658	0,2337	0,2624	0,2552	0,2927
	CIELAB 77	L	53,18	59,84	60,39	48,01	57,05	48,53	55,83	53,08	66,39
		a	46,10	16,00	34,75	43,74	43,87	24,53	44,92	44,04	31,16
		b	-5,99	-16,59	-6,34	-9,07	-5,63	-22,66	-6,38	-9,08	-0,10
D 65	Valori Tristimulus	X	30,94	30,35	36,55	24,72	35,01	20,81	33,78	30,23	43,74
		Y	20,99	27,80	28,34	16,63	24,74	17,07	23,51	20,91	35,59
		Z	26,20	42,86	35,16	22,77	30,38	32,16	29,45	28,12	38,42
	Coordonate cromatice	x	0,3960	0,3004	0,3653	0,3856	0,3884	0,2972	0,3894	0,3814	0,3715
		y	0,2686	0,2752	0,2833	0,2593	0,2745	0,2437	0,2711	0,2638	0,3022
	CIELAB 77	L	52,94	59,71	60,20	47,79	56,82	48,35	55,60	52,85	66,20
		a	47,09	15,70	35,46	44,50	44,83	24,26	45,86	44,82	32,03
		b	-6,14	-16,75	-6,49	-9,30	-5,76	-22,87	-6,52	-9,26	-0,27

A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

Diferenţele de culoare înregistrate prin creşterea concentraţiei de aplicare se situează în domeniul ΔE=8-18fiind puţin influenţate de tipul de iluminant utilizat şi se datorează în

principal unei întunecări a nuanţei (ΔL=3-14), în aceeaşi măsură a unei cresteri a saturaţiei (ΔC=5-11) şi mai puţin diferenţei de nuanţă (ΔH=0-4).

Cele mai mici diferenţe de culoare se înregistrează în cazul compuşilor (XXVI) şi (XXXII).

Analizând datele obţinute în sistem CIELAB, se constată că pentru toţi compuşii, parametrul **a** are o valoare mare şi este pozitiv, în timp ce parametrul **b** are o valoare mică şi semn negativ, iar diferenţa de nuanţă (ΔH) are o valoare mică şi este pozitivă. Având în vedere aceste consideraţii prin prisma diagramei interpretării direcţiei de schimbare a nuanţei în funcţie de semnul diferenţei de nuanţă, se constată că în toate cazurile prin creşterea concentraţei de aplicare are loc o abatere de nuanţă spre roşu.

Tabelul III.4.4 Măsurători de culoare

Iluminant/ Diferenţe de culoare		Număr compus								
		XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
A	Δ E	14,34	10,96	8,52	18,12	14,13	13,44	12,60	11,38	8,18
	Δ L	-9,49	-9,60	-6,42	-13,97	-8,03	-11,97	-7,66	-6,34	-3,31
	Δ C	10,06	5,23	5,49	10,73	11,00	6,10	9,46	9,00	7,48
	Δ H	3,79	0,80	1,16	4,23	3,76	0,45	3,26	2,91	0,24
C	Δ E	14,96	11,36	8,99	19,14	14,77	14,17	13,34	12,07	8,73
	Δ L	-10,96	-9,81	-7,12	-15,55	-9,58	-12,25	-9,02	-7,60	-4,21
	Δ C	9,67	5,69	5,41	10,62	10,80	7,10	9,45	9,09	7,63
	Δ H	3,21	0,70	0,94	3,42	3,16	0,64	2,68	2,33	0,44
D 65	Δ E	15,16	11,38	9,07	19,30	15,02	14,21	13,53	12,24	8,88
	Δ L	-11,00	-9,85	-7,14	-15,61	-9,63	-12,30	-9,07	-7,65	-4,25
	Δ C	9,91	5,66	5,50	10,83	11,07	7,09	9,68	9,25	7,79
	Δ H	3,23	0,70	0,95	3,43	3,19	0,63	2,71	2,34	0,40

Δ E=diferenta de culoare;
Δ L=diferenta de luminozitate;
Δ C=diferenta de saturatie;
Δ H=diferenta de nuanta;
A= iluminant normal, corespunzator luminii artificiale
C= iluminant corespunzator luminii zilei
D65= iluminant standard

În ceea ce priveşte comportarea tinctorială a coloranţilor reactivi heterofuncţionali aşa cum era de aşteptat rezistenţele vopsirilor sunt mai bune decât în cazul coloranţilor monoclortriazinici din cauza fixării mai bune a coloranţilor prin cel puţin una dintre cele două grupe reactive. Ţinând cont că vopsirea se efectuează practic în condiţiile aplicării colorantilor reactivi monoclortriazinici, este cert că grupa reactivă vinilsulfonică reacţionează total. Coloranţii hidrolizaţi cu grupă hidroxietilsulfonică nu prezintă afinitate foarte bună pentru fibra textilă astfel că aceştia se îndepărtează uşor prin spălare astfel încât rezistenţele umido-termice se îmbunătăţesc vizibil. Acestea se situează în jurul valorii 4-5 pentru toţi coloranţii şi la toate testele efectuate. Se remarcă că pentru acelaşi colorant introdu-

cerea grupei reactive sulfoxietilsulfonice îmbunătăţeşte foarte mult rezistenţele umido-termice aşa cum se poate constata comparând compuşii (XXVIII) şi (XXIX) din seria heterofuncţională cu aceiaşi compuşi din seria monoclortriazinică [152].

Analizând rezistenţele la lumină se constată o scădere aparentă a acestora în comparaţie cu seria monoclortriazinică, comportare care se explică prin intensitatea mai scăzută a vopsirilor obţinute cu coloranţii heterofuncţionali la aceeaşi concentraţie de vopsire din cauza conţinutului mai mic de colorant în produsul tehnic cu care s-a efectuat vopsirea. Conţinutul scăzut de colorant în produsul tehnic se explică prin cantitatea mare de sare utilizată pentru salefiere din cauza solubilităţii mult mai mari a acestor coloranţi în apă faţă de coloranţii monoclor-triazinici. Dacă se testează mostre de tricot vopsite la aceeaşi intensitate (intensitate tip) şi nu la aceeaşi concentraţie de aplicare se constată că rezistenţele la lumină sunt similare pentru cele două serii de coloranţi.

Tabelul III.4.5 Rezistenţele vopsirilor pe tricot din bumbac

Nr. compus			XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXII
Rezistenţa la spălare	**Bumbac**		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Nylon		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Modificare nuanţă		3-4	5	5	5	4	3-4	4-5	5	4-5
Rezistenţa la apă rece	**Bumbac**		4-5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Nylon		4-5	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5
	Modificare nuanţă		4	4-5	5	5	4	5	4	4-5	5
Rezistenţa la transpiraţie	**acidă**	**Bumbac**	5	5	4	5	4	5	4	5	5
		Nylon	5	5	5	5	4	4-5	5	5	5
		Modif. nuanţă	5	5	5	5	4-5	3-4	5	5	5
	alcalină	**Bumbac**	5	5	5	5	4-5	5	4	5	5
		Nylon	5	5	5	5	5	4	5	5	5
		Modif. nuanţă	5	5	5	5	4-5	3-4	4-5	5	5
Rezistenţa la frecare	**uscată**		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	umedă		5	5	5	5	5	5	5	5	5
Rezistenţa la lumină			4	2-3	3-4	4	3-4	2-3	3-4	3-4	3-4

1-rezistenta foarte slaba; 2-rezistenta slaba; 3-rezistenta medie; 4-rezistenta buna; 5-rezistenta foarte buna;

IV. PARTEA EXPERIMENTALĂ

IV.1. INSTALAŢIA PENTRU SINTEZĂ, INSTALAŢIA PENTRU VOPSIRE, REACTIVII UTILIZAŢI

IV.1.1. INSTALAŢIA PENTRU SINTEZĂ

Instalaţia folosită pentru sinteză cuprinde:

- Balon cu fund rotund cu 3 gâturi (1000ml, 1500ml, 2000ml)
- Agitator ancora, agitator cu paleţi
- Termometru
- Pâlnie de picurare (500ml)
- Refrigerent ascendent cu apă
- Refrigerent descendent conectat la vid
- Baie electrică de încălzire

IV.1.2. INSTALAŢIE PENTRU VOPSIRE

Instalaţia folosită pentru vopsirea materialului textil cuprinde:

- Pahar Berzelius
- O baie de vopsire cu agitare manuala si sistem de incalzire-racire
- Termometru

IV.1. 3. REACTIVII UTILIZAŢI

- Acid clorhidric p.a.– Merck – concentraţie 32%
- Acid clorsulfonic – Merck – concentraţie 97%
- N-fenilacetamidă – Merck – concentraţie 98%
- Sulfit de sodiu anh. – Merck – concentraţie 98%
- Hidroxid de sodiu – Merck – concentraţie 99%
- Etilenclorhidrină – Fluka – concentraţie 99% Toluen – SC Chimopar SA – concentraţie 99,5%
- Acid sulfuric – Merck – concentraţie 95-97%
- 1,3,5-triclor-triazină – Fluka – concentraţie 99%
- Metiletilcetonă p.a.– SC Chimopar SA – concentraţie 99,5%
- Bicarbonat de sodium p.a. – SC Chimopar SA – concentraţie 99%
- Acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare monosodică – Merck – concentraţie 85%
- Acid 1-amino-benzen-4-sulfonic p.a.- Fluka – concentraţie 99%
- Azotit de sodiu p.a. – SC Chimopar SA – concentraţie 99%
- Acid sulfamic p.a. – MercK – concentraţie 99,5%
- Carbonat de sodiu anh. p.a. – SC Chimopar SA – concentraţie 99%
- Clorură de sodiu p.a. – SC Chimopar SA – concentraţie 99%

- Fenol p.a. – SC Chimopar SA – concentraţie 99%
- Ftalocianină de cupru tehn. – SC Colorom SA – concentraţie 90%
- Piridină p.a. – Merck – concentraţie 99,5%
- Acid 1-amino-naftalen-5-sulfonic – Fluka – concentraţie 90-95%
- Acid 6-amino-4-hidroxi-naftalen-2-sulfonic – Fluka – concentraţie 90%
- 4-hidroxi-naftalen-1-sulfonat de sodiu – Fluka – concentraţie 70%
- Acid 3-hidroxi-naftalen-2-carboxilic – MercK – concentraţie 96%
- Acid 2-hidroxi-benzoic – MercK – concentraţie 99%
- Acid 1-amino-naftalen-4-sulfonic . – MercK – concentraţie 99%
- 1-amino-4-nitrobenzen – Fluka – concentraţie 98%
- Acid 1-amino-benzen-2 carboxilic – MercK – concentraţie 99%
- Acid 2-amino-naftalen-1- sulfonic – Fluka – concentraţie 98%
- Acid 5-amino-izoftalic – MercK – concentraţie 98%
- Acid 5-amino-2-hidroxi-benzoic – MercK – concentraţie 99%
- Acid 3-amino-benzoic – MercK – concentraţie 98%
- Acid 4-amino-benzoic – MercK – concentraţie 99%
- Acid 1-amino-benzen-2,5-disulfonic – Fluka – concentraţie 80%
- Acid 1-amino-naftalen-6-sulfonic – Fluka – concentraţie 90-95%
- Acid 2,5-diclor-4-(3-metil-5-oxo-4,5-dihidro-pirazol-1-il)benzensulfonic – MercK – concentraţie 98%
- 6-acetilamino-4-hidroxi-naftalen-2-sulfonat de sodiu – Fluka – concentraţie 90%
- Acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic – Riedel – concentraţie 94%

IV.2. METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE

IV.2.1. METODE CROMATOGRAFICE

Urmărirea reacţiilor ca si aprecierea calitativă a purităţii produselor sintetizate (materii prime nereacţionate, produşi secundari) s-a făcut prin cromatografie pe strat subţire, urmarindu-se formarea colorantului si transformarea materiilor prime.

S-a lucrat cu urmatoarele sisteme de eluenti:

- *pentru intermediari (1-4)* s-a utilizat ca faza mobila un amestec format din: 1-propanol:apă:cloroform:acid acetic în raport 80:4:16:4 (vol./vol.). Solubilizarea probelor s-a făcut într-un amestec de amoniac 25%: apă=1:1 (vol./vol.) la o concentraţie de 1%, iar aplicarea soluţiilor de analizat s-a făcut la nivelul de 2 µl, placa fiind activată 30 min. la 110°C. Punerea în evidenţă a compuşilor se face prin stropire cu un amestec 1:1 (vol./vol.) constituit dintr-o soluţie apoasă de iodură de potasiu 1% şi o soluţie 3% de amidon, culoarea rezultată fiind mov în ambele cazuri;
- *pentru colorantii vinilsulfonici (I-XIV)* un amestec format din 1-propanol:1-butanol:acetat de etil:apa in raport 2:4:1:3 (vol/vol);
- *pentru colorantii monoclortriazinici (XV-XXIII)* un amestec format din piridina: amoniac 17%: alcool n-amilic in raport 1,1:1:1(vol/vol);
- *pentru colorantii heterofunctionali (XXIV-XXXII)* un amestec format din piridina: amoniac 17%: alcool n-amilic in raport 1,1:1:1(vol/vol).

Ca faza staționară s-a utilizat Plasticfolien Silicagel G. Merck. Pe faza stationara se aplică pe linia de start cu o micropipetă un volum de 5 μl, din soluția de materii prime. După uscarea spoturilor, placa cromatografica se introduce în cuva cromatografică. Cînd frontul eluentului a parcurs distanța de 15 cm de la linia de start, se scoate placa cromatografică din cuva cromatografică, se marchează linia frontului, se usucă la temperatura camerei şi apoi se identifică compuşii separați prin pulverizarea fină a soluției de developare pe placa cromatografica. Intermediarii (3,4) respectiv colorantii obtinuti (I-XXXII) au fost in prealabil purificati prin dizolvare in apa cu adaos de acid sulfuric, la nevoie filtrare. Prin adaugare de alcool etilic a precipitat sulfatul de sodiu care s-a indepartat prin filtrare, dupa care solutia de colorant, fie a fost concentrata in vid si analizata ca atare, fie alcalinizata pentru precipitare ca sare de sodiu necesara aplicatiilor tinctoriale. Colorantii purificati au prezentat un spot mic bine definit fara urme de materie prima sau produsi secundari. In unele cazuri, pentru a purifica colorantii s-a apelat la cromatografia pe coloana. A fost utilizată o coloană cilindrică de sticlă, cu diametrul de 20 cm şi înălțimea de 80 cm, prevăzută la partea inferioară cu un robinet si un disc filtrant de porțelan peste care s-a aşezat un strat de vată de sticlă de 1 cm înălțime.
Coloana a fost umplută cu faza fixă (aceeaşi ca în cazul cromatografiei pe strat subțire) dispersată în eluent (faza mobilă utilizată în cazul cromatografiei pe strat subțire) înălțimea umpluturii fiind de circa 60 cm. Deasupra stratului de umplutură se aşează un strat de nisip tratat corespunzator de cca 1 cm înălțime. Aerul din coloană s-a scos prin lovirea uşoară a coloanei în timpul şi la sfârşitul umplerii. În final s-a scurs eluentul din coloană până la înălțimea stratului de umplutură.
Coloranții bruți supuşi purificării s-au dizolvat în eluent la concentrații similare celor utilizate în cromatografia pe strat subțire şi soluția rezultată s-a pipetat in coloana.

Cromatografia se execută prin adăugarea fazei mobile (aceeaşi ca în cazul cromatografiei pe strat subțire) pe la partea superioară a coloanei şi evacuarea acesteia pe la partea inferioară, reglându-se viteza de curgere cu ajutorul robinetului de la partea inferioară a coloanei. Compuşii s-au separat pe toată lungimea coloanei cu specificația că ordinea acestora este inversă față de cromatografia pe strat subțire (compusul cu R_f-ul cel mai mare în cromatografia pe strat subțire se află la baza coloanei). Prin continuarea adăugării solventului s-a separat şi s-a izolat ca soluții în faza mobilă pe la partea inferioară a coloanei, pe rând în vase de captare diferite toți compuşii separați. După evaporarea solventului in vid, solutia a fost analizata ca atare sau alcalinizata pentru transformare in sare de sodiu.

IV.2.2.ANALIZA ELEMENTALA

Conținutul în carbon, hidrogen şi azot s-a determinat cu un analizor Carlo-Erba M 1106, iar conținutul în sulf prin combustie Schoniger.

IV.2.3. METODE SPECTROSCOPICE

Spectrele în domeniul UV-VIS, au fost efectuate pe soluții de concentrații 10^{-5} molar, termostatate la o temperatură de 25 ± 0,5°C, în cuve rectangulare de cuarț, cu o grosime a stratului de 1 cm, pe un spectrometru Carl Zeiss Jena M 40.

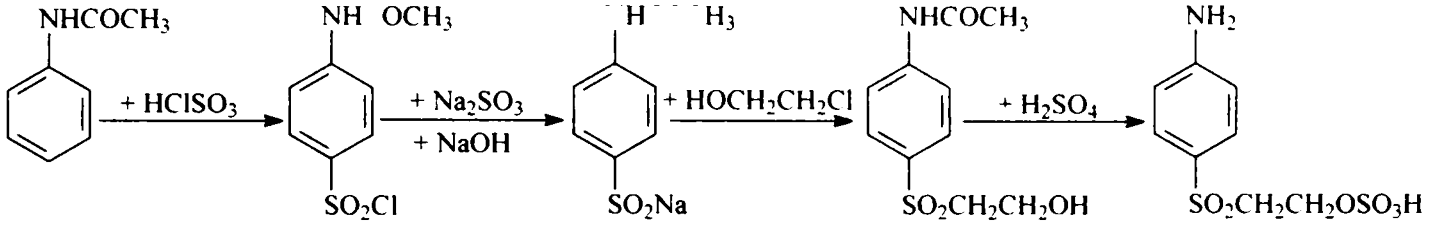
Spectrele de reflexie şi măsurătorile de culoare au fost efectuate pe eşantioane vopsite din bumbac (în cazul coloranților azoici de developare) pe un spectrometru Carl Zeiss Jena M 40 echipat cu dispozitiv de reflexie la 10°, pentru trei iluminanți standard (A,C,D65), rezultatele fiind calculate după metoda CIELAB 77.

Spectrele în domeniul infraroşu au fost înregistrate pe probe în pastilă de bromură de potasiu, pe un spectrometru Carl Zeiss Jena 75 IR.

Spectrele ^{1}H şi ^{13}C - RMN au fost înregistrate pe un spectrometru VARIAN GEMINI 2000 - 300 MHz, la o temperatură de 25 ± 0,5°C.

IV.3. SINTEZE DE INTERMEDIARI SPECIFICI

Unul dintre intermediarii principali este esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului. Sinteza acestuia a implicat patru faze materializate prin obtinerea a trei compusi organici intermediari diferiti (a,b,1).



(a) (b) (1) 2)

Obținerea 4-acetilamino-benzensulfoclorurii (a)

Se suspendă sub agitare 135g N-fenilacetamidă (1 mol) în 579,5g acid clorsulfonic (4,98 moli) în timp de 2 ore menținîndu-se temperatura în limitele 5-10°,după care se încălzeşte treptat la 60°C cu menținere timp de o oră la această temperatură în vederea perfectării reacției de clorosulfonare.În continuare clorosulfomasa se răceşte la temperatura de 20°C şi se scurge peste un amestec format din: 500ml apă şi 2000g gheață, sub agitare, astfel ca temperatura să se mențină în limitele 5-8°C. Masa de reacție sub formă de suspensie fină de culoare alb-gri se filtrează, precipitatul de pe filtru se spală cu apă de 3-5°C pentru îndepărtarea acidității, obținîndu-se 500g pastă de culoare albă ce conține187g 4-acetilamino-benzensulfoclorură, corespunzător unui randament pe fază de sulfoclorurare de 80%.

Obținerea sării de sodiu a acidului 4-acetilamino-benzensulfinic (b)

Se suspendă sub agitare 252g sulfit de sodiu (2 moli) în 1126ml apă şi se omogenizează cu solubilizare parțială timp de 0,5 ore la o temperatură de 10°C, după care se adaugă în porții 187g 4-acetilamino-benzensulfoclorură (0,8 moli) în decurs de 1,5 ore concomitent cu corecția pH-ului la 8 prin alcalinizare cu cca. 96ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 40% şi menținerea temperaturii în limitele 15-20°C. Apoi, masa de reacție se încălzeşte în decurs de 0,5 ore la 35°C pentru perfectarea reacției de reducere cu menținere un timp de 1,5 ore. În continuare masa de reacție se răceşte la 25°C pentru precipitarea insolu-bilelor (impurități organice şi săruri minerale), după care se filtrează pentru îndepărtarea acestora. Se obțin 1760ml filtrat de culoare gri-maroniu cu d=1,075 g/cm^3, pH=8-8,4 ce conține 159,1g sare de sodiu a acidului 4-acetilamino-benzensulfinic, corespunzător unui randament pe faza de reducere de 90%.

IV.3.1. OBȚINEREA N[4-(2-HIDROXI-ETILSULFONIL)-FENIL]-ACETAMIDEI (1)

Se suspendă 159,1 g sare de sodiu a acidului 4-acetilamino-benzensulfinic (0,72 moli) sub forma soluției apoase alcaline obținute de la faza de reducere (1760 ml) cu pH=8-8,4, aflată la temperatura de 20^{0}C şi sub agitare se reglează pH-ul la 6,5 prin adaos de 7 ml soluție de acid clorhidric 10%, după care se adaugă în timp de 45 minute 140 g 1-clor-2-hidroxietan (1,74 moli), timp în care pH-ul rămâne constant. În continuare masa de reacție se încălzeşte la 70^{0}C cu menținere la această temperatură timp de 2 ore, cu corecția pH-ului în limitele 6,5-7,5 prin

adaos de soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 10%. Apoi, masa de reacţie se încălzeşte la 96-98^{0}C cu menţinere un timp de 8 ore şi corecţia pH-ului în limitele 6,5-7,5, folosindu-se pentru alcalinizare 132 ml soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 10% pentru toată durata reacţiei de hidroxietilare. Masa de reacţie se lasă în răcire liberă sub agitare până la 70^{0}C, după care se răceşte exterior până la 20^{0}C în timp de 2 ore, temperatură la care se menţine încă o oră pentru o cât mai completă cristalizare a produsului hidroxietilat. În continuare, suspensia de culoare gri-închis se filtrează, obţinându-se 205 g pastă de culoare gri deschis ce conţine 157,4 g N[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidă, corespunzător unui randament pe faza de hidroxietilare de 90%.

(1) $C_{10}H_{13}N_4O_4S$; M=243,28; p.t.: 183 ^{0}C; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (49,37/48,87), H (5,39/ 5,12), N (5,76/5,52), S (13,18/13,31); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 202 (4,136), 262 (4,249); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3235f.i. (n_{N-H}), 3160i (n_{OH}), 2922s (n_{CH2}), 1672f.i. ($n_{C=O}$, CH_3CO), 1535f.i. ($n_{C=C}$), 1372f.i. (n^{as}_{SO2}), 1138f.i. (n^{s}_{SO2}), 742f.i. (g_{CH}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] NH – 10,47 (s), OH – 4,89 (t, J_o=5,80), CH_3 – 2,09 (s), H-7 – 3,37 (t, J_o=6,22), H-8 – 3,63 (t, J_o=6,22), H-2, H-3,H-5, H-6 – 7,80 (coalescent); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] 144,145 (C_1), 118,695(C_2), 129,179(C_3), 133,483 (C_4), 129,179(C_5), 118,776 (C_6), 57,879 (C_7), 55,129 (C_8), 24,195 (CH_3) 169,529 (CO).

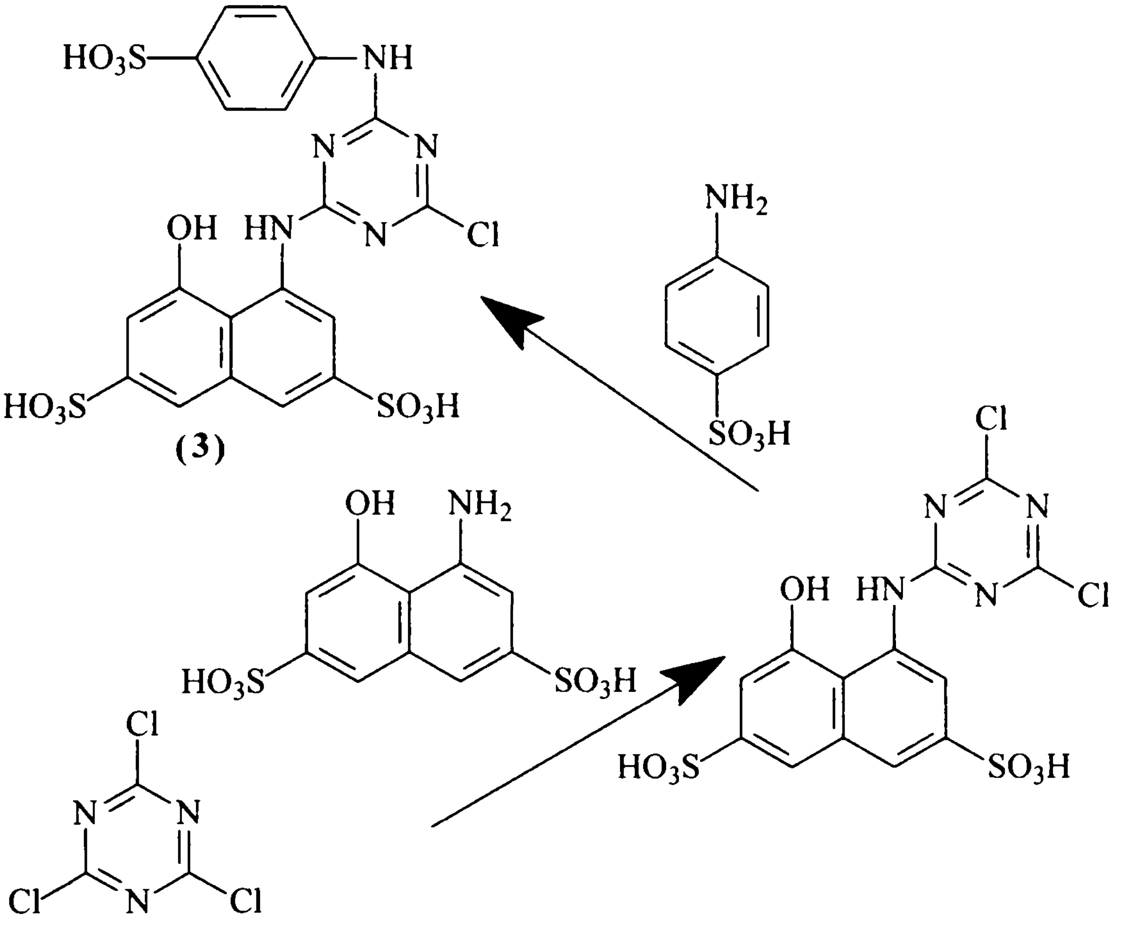
IV.3.2. OBŢINEREA ESTERULUI MONOSULFURIC AL 2-(4-AMINO-BENZENSULFONIL) ETANOLULUI (2)

Într-un amestec format din 600 ml toluen, 95 g acid sulfuric (0,97 moli) şi 10 g nonilfenol polietoxilat (n=6) se încarcă sub agitare în timp de o oră 157,4 g N[4-(2-hidroxi-etilsulfonil)-fenil]-acetamidă (0,64 moli), când temperatura creşte de la 20 la 35^{0}C, se menţine pentru dispersare şi omogenizare la această temperatură o oră. Masa de reacţie se încălzeşte în decurs de 0,5 ore la 50^{0}C, când începe distilarea la presiune redusă (400 mm Hg) a apei şi a acidului acetic rezultate în urma reacţiei de hidroliză. În continuare se ridică temperatura la 100^{0}C în timp de 1,5 ore şi se menţine la această temperatură 3,5 ore, când se distilă la presiune normală un amestec de toluen, apă şi acid acetic,, cantitatea de toluen separată din amestec fiind reintrodusă în sistem pentru menţinerea relativ constantă a concentraţiei reactanţilor şi produsului de reacţie în masă. După terminarea reacţiei de sulfatare, masa de reacţie se răceşte sub agitare la 20^{0}C, apoi se lasă în repaos o oră când produsul de reacţie cu aspect nisipos de culoare gri-verzui decantează, iar toluenul limpede, incolor se separă la partea superioară. Apoi, toluenul se sifonează în cea mai mare parte, solventul rămas în pasta de produs se îndepărtează prin introducerea unei cantităţi de 300 ml apă urmată de distilarea azeotropă a amestecului toluen-apă la 50^{0}C şi presiune redusă (400 mm Hg). Masa de reacţie sub formă de suspensie apoasă de culoare alb-gri se răceşte la 20^{0}C şi se filtrează, se spală precipitatul pe filtru cu apă pentru îndepărtarea acidităţii, se tasează şi se usucă la temperatura de 45-50^{0}C. Se obţin 127,8 g ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului de 99% concentraţie, respectiv 126,5 g produs 100% corespunzător unui randament pe faza hidroliză-sulfatare de 70%.

(2) $C_8H_{11}NO_6S_2$; M= 281,31; p.t.: 275 ^{0}C (desc.); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (34,16 /33,95), H (3,94/3,78), N (4,98/4,75), S (22,80/22,93); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 207 (4,354), 266 (4,423); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3235f.i. (n^{as}_{NH2}), 3160i(n^{s}_{NH2}), 2922s (n_{CH2}), 1672f.i. (d_{NH2}), 1535f.i. ($n_{C=C}$), 1372f.i. (n^{as}_{SO2}), 1138f.i. (n^{s}_{SO2}), 795m (g_{CH}), 742f.i. (g_{NH2}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] NH_2 – 5,06 (s), H-7 – 3,45 (t, J_o=7,10), H-8 – 3,87 (t, J_o=7,10), H-2, H-6 – 6,80 (d, J_o=8,40, J_m=1,40), H-3, H-5 – 7,55 (d, J_o=8,40,

J_m=1,40); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] 150,787 (C_1), 115,006 (C_2), 129,923 (C_3), 132,145 (C_4), 129,923 (C_5), 115,006 (C_6), 55,242 (C_7), 59,578 (C_8).

Al doilea intermediar este sarea trisodică a acidului 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (3). S-a obtinut conform reacţiilor:

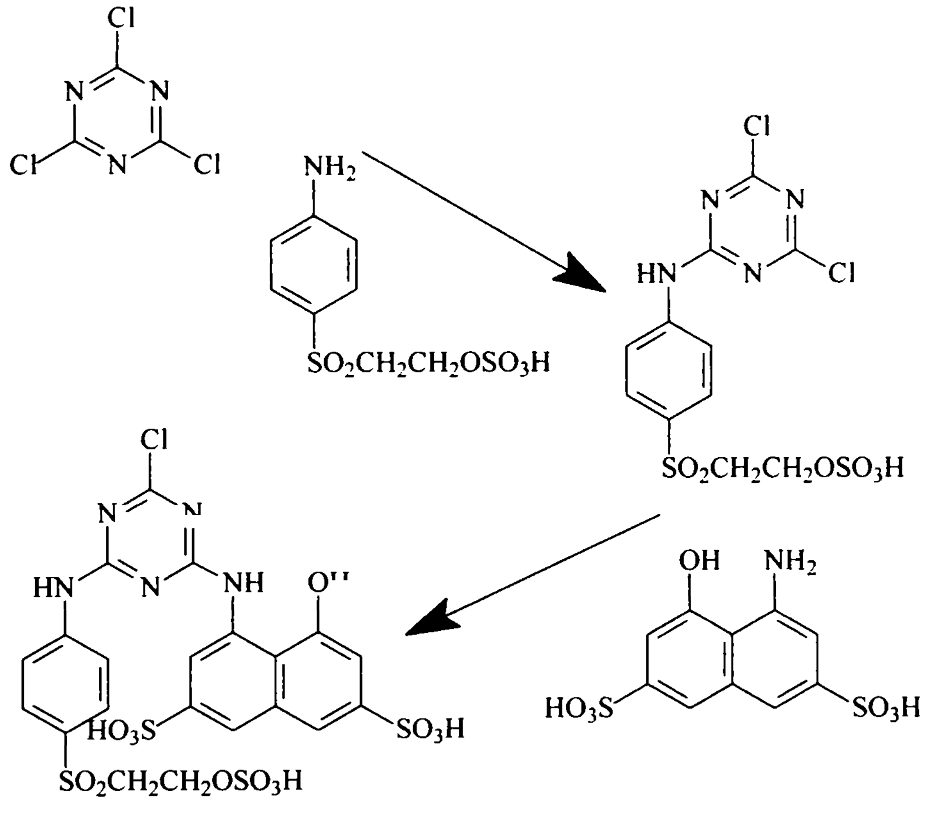


IV.3.3 OBŢINEREA SĂRII TRISODICE A ACIDULUI 4-[4-CLOR-6-(4-SULFO -FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-5-HIDROXI-NAFTALEN -2,7-DISULFONIC (3)

Se dizolvă 19,6 g 1,3,5-triclor-triazină (0,106 moli) în 110 g metiletilcetonă, soluţia obţinută se adaugă în timp de 0,5 ore sub agitare la un amestec format din 200 ml apă şi 400 g gheaţă rezultând o suspensie fină, albă de triazină aflată la temperatura de 0^{0}C, peste care se adaugă în timp de 0,5 ore o soluţie obţinută în prealabil din: 34,13 g acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare monosodică (0,1 moli), 8,8 g bicarbonat de sodiu şi 300 ml apă, masa de reacţie de culoare cafenie se menţine sub agitare pentru realizarea condensării 2,5 ore la temperatura de 0-5^{0}C şi corecţia pH-ului prin adaosul unei cantităţi de 125 ml soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu 9% la valoarea pH=4,5. După terminarea primei condensări, controlata cromatografic, peste masa de reacţie se adaugă în timp de 0,5 ore o soluţie obţinută anterior din: 17,13 g acid 1-amino-benzen-4-sulfonic (0,099 moli), 8,8 g bicarbonat de sodiu şi 100 ml apă, în continuare se încălzeşte la 50^{0}C cu menţinere 4,5 ore şi se alcalinizează la pH =5,5-6,5 cu 100 ml soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu 9%.După terminarea celei de a doua condensări, controlata cromatografic, masa de reacţie se diluează cu apă până la un volum de 1500 ml, soluţia apoasă conţinând cca.66,3 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare tri-sodică, ce corespunde unui randament de 93%.

(3) $C_{19}H_{14}ClN_5O_{10}S_3$; M= 603,99; p.t.: 301 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,78 /37,46), H (2,34/2,09), N (11,60/11,43), S (15,93/16,01); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 242 (4,636), 270 (4,324), 325 (4,195), 339 (4,131); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3440f.i. (n_{N-H}), 3362f.i. (n_{OH}), 1615f.i. ($n_{C=C}$), 1570f.i. ($n_{C=C}$, n_{C-N}), 1491f.i. ($n_{C=C}$, n_{C-N}), 1417f.i. ($n_{C=C}$, n_{C-N}), 1370f.i. (n^{as}_{SO2}), 1210i (n_{C-OH}), 1180f.i. (n^s_{SO2}), 783m (g_{CH}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH – 9,20 (s), H-1 – 8,12 (s), H-8 – 8,24 (s), H-3, H-6 – 7,18 (s), H-15, H-16, H-18, H-19 - 7,40-7,90 (m): ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d(ppm)] 115,943 (C_1),144,143 (C_2), 108,121 (C_3), 135,725 (C_4),144,515 (C_5),105,801 (C_6),142,910 (C_7),118,610 (C_8),133,111 (C_9),114,709 (C_{10}), 180,023 (C_{11}),173,409 (C_{12}), 177,505 (C_{13}),150,503 (C_{14}),116,404 (C_{15}),127,123 (C_{16}), 133,504 (C_{17}), 127,123 (C_{18}), 116,404 (C_{19}).

Intermediarul sarea trisodica a acidului 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (4) s-a obtinut prin urmatoarea succesiune de reactii:



(4)

IV.3.4. OBŢINEREA SĂRII TRISODICE A ACIDULUI 4-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-5-HIDROXI-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (4)

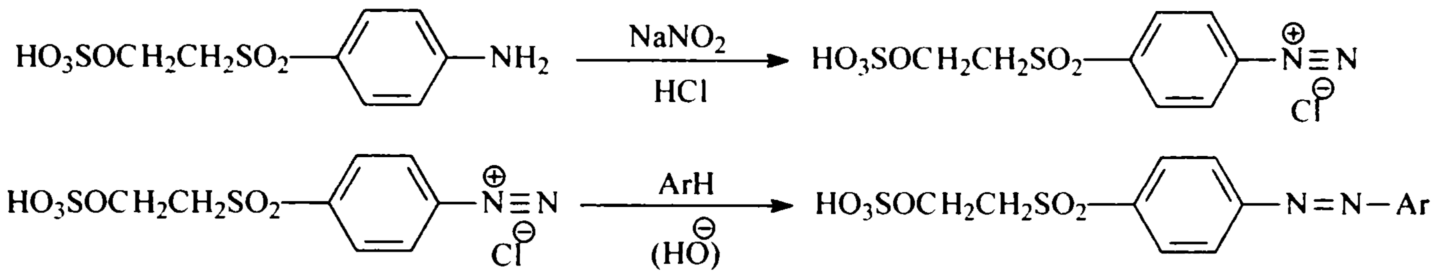
Se dizolvă 19,6 g 1,3,5-triclor-triazină (0,106 moli) în 110 g metiletilcetonă, soluţia obţinută se adaugă în timp de 0,5 ore sub agitare la un amestec format din 200 ml apă şi 400 g gheaţă rezultând o suspensie fină, albă de triazină aflată la temperatura de 0^{0}C, peste care se adaugă în timp de 0,5 ore o soluţie obţinută în prealabil din: 26,7g ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului (0,095 moli), 8,5 g bicarbonat de sodiu şi 150 ml apă, masa de reacţie sub formă de suspensie de culoare albă se menţine sub agitare pentru realizarea condensării 2 ore la temperatura de 10-15^{0}C şi corecţia pH-ului prin adaosul unei cantităţi de 130 ml soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu 8,5% la valoarea pH=4-4,5.După terminarea primei condensări, peste masa de reacţie se adaugă în timp de o oră o soluţie obţinută anterior din: 34,13 g acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare monosodică (0,1 moli), 8,8 g

bicarbonat de sodiu şi 300 ml apă, în continuare se încălzeşte la 60^0C cu menţinere 20 ore şi se alcalinizează la pH =5,5-6 cu 170 ml soluţie apoasă de bicarbonat de sodiu 8,5%.După terminarea celei de a doua condensări, masa de reacţie se diluează cu apă până la un volum de 1500 ml, soluţia apoasă conţinând cca.73,9 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică, ce corespund unui randament de 89,6%.

(4) $C_{21}H_{18}ClN_5O_{13}S_4$; M= 712,11; p.t.: 289 ^0C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (35,42 /35,09), H (2,55/2,31), N (9,83/9,61), S (18,01/18,27); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 243 (4,549), 285 (4,309), 324 (3,946), 340 (3,864); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3450f.i. (n_{N-H}), 2910s (n_{CH2}), 1615f.i. ($n_{C=C}$), 1553f.i. ($n_{C=C,}$ n_{C-N}), 1530f.i. ($n_{C=C,}$ n_{C-N}), 1395f.i. (n^{as}_{SO2}), 1220f.i. (n_{C-OH}), 1180f.i. (n^{s}_{SO2}), 785m (g_{CH}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH – 9,20 (s), H-1 – 7,98 (s), H-8 – 8,05 (s), H-3, H-6 – 7,20 (s), H-15, H-16, H-18, H-19 - 7,60-7,90 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] 115,109 (C_1), 144,652 (C_2), 107,323 (C_3), 135,206 (C_4), 143,311 (C_5), 104,635 (C_6), 142,258 (C_7), 118,533 (C_8), 133,804 (C_9), 114,515 (C_{10}) 180,212 (C_{11}), 173,002 (C_{12}), 177,103 (C_{13}), 151,741 (C_{14}), 116,143 (C_{15}), 127,319 (C_{16}),128,507 (C_{17}),127,319 (C_{18}),116,143 (C_{19}), 54,212 (C_{20}), 61,214 (C_{21}).

IV.4. OBŢINEREA COLORANŢILOR AZOICI REACTIVI VINILSULFONICI

Sinteza acestor coloranti s-a realizat dupa metoda generală prezentată in reacţiile de mai jos:



In toate sintezele ce au implicat reacţii de diazotare s-a controlat permanent excesul de nitrit cu hârtie iod-amidonata şi prezenţa/absenţa aminei cu soluţie alcoolică 1% de 4-dimetilamino-benzaldehida in aureola pe hârtie de filtru.

In toate sintezele ce au implicat o reactie de cuplare, sfarşitul reacţiei de cuplare s-a determinat prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu în aureola colorantului salifiat pe hartie cu o soluţie alcalină de acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7 disulfonic.

Diazotarea esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului (2)

La o suspensie formată din 5,62 g ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului (0,02 moli) în 80 ml apă şi 10 g gheaţă se adaugă sub agitare energică la o temperatură de 10^0C, 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,035 moli), apoi se răceşte masa la 0-2^0C şi se introduce peste aceasta o soluţie formată din 1,45 g azotit de sodiu (0,021 moli) în 10 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 0-2^0C, timp de 2,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care excesul de acid azotos se distruge cu acid sulfamic, iar sarea de diazoniu obţinută (cca.110 ml) se tratează cu diferite componente de cuplare.

IV.4.1. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-AMINO-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]NAFTALEN-1-SULFONIC (I)

Peste suspensia de cuplantă obţinută din: 4,68 g acid 1-amino-naftalen-5-sulfonic (0,021 moli), 50 ml apă, 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli), la o temperatură de 10^0C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menţinerea pH-ului în limitele 6,5-7 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacţie se menţine în agitare la o temperatură de 15^0C timp de 2 ore pentru perfectarea reacţiei de cuplare. Sfârşitul reacţiei de cuplare se determină prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu în aureola colorantului salifiat pe hârtie cu o soluţie alcalină de acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic[121 *de 26 g clo*]. Suspensia apoasă de culoare roşu închis ce conţine colorantul monoazoic reactiv (175 ml) se supune salifierii prin adaos rură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 8 ore. Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C.Se obţin cca 20,4 g colorant monoazoic reactiv roşu ce conţine 9,2 g sare de sodiu a acidului 5-amino-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]naftalen-1-sulfonic,corespunzător unui randament de 82%.

(1) $C_{18}H_{15}N_3Na_2O_9S_3$; M=559,5; p.t.: 297^0C (desc); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (38,64/38,45), H (2,70/2,63), N (7,51/7,45), S (17,19/17,45); UV [$l_{max.}$

(nm),(lg e_{max})] : 493 (4,082); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3555i (n^{as}_{NH2}), 3435i (n^{s}_{NH2}), 2965s (n_{CH2}), 1600i (d_{NH2}), 1582i ($n_{C=C}$), 1363f.i. (n^{as}_{SO2}), 1130f.i. (n^{s}_{SO2}), 773i (g_{CH}), 735f.i. (g_{NH2}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] H_2 – 8,15 (d, J_o=8,03), H_3 – 7,45 (t, J_o=8,03)H_4 – 7,73 (d, J_o=8,03), H_7 – 7,99 (d, J_o=8,16), H_8 – 8,47 (d, J_o=8,16), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,15 (d, J_o=7,57), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,07 (d, J_o=7,57), $H_{7'}$ – 3,68 (t, J_o=6,6), $H_{8'}$ – 3,98 (t, J_o=6,6); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 146,010 (C_1), 127,836 (C_2), 124,002 (C_3), 125,652 (C_4), 132,390 (C_5), 131,240 (C_6), 118,550 (C_7), 115,880 (C_8), 130,580 (C_9), 129,870 (C_{10}), 155,826 ($C_{1'}$), 122,546 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 129,050 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 144,436 ($C_{4'}$), 54,676 ($C_{7'}$), 59,109 ($C_{8'}$).

IV.4.2. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 6-AMINO-4-HIDROXI-5-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]NAFTALEN-2-SULFONIC(II)

Peste suspensia de cuplantă obținută din: 5,02 g acid 6-amino-4-hidroxi-naftalen-2-sulfonic (0,021 moli), 50 ml apă, 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli), la o temperatură de 10^{0}C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menținerea pH-ului la valoarea 4 prin adăugarea unei soluții apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacție se menține în agitare la o temperatură de 20^{0}C timp de 3,5 ore pentru perfectarea reacției de cuplare. Suspensia apoasă de culoare roșu albăstrui ce conține colorantul monoazoic reactiv (180 ml) se supune salifierii prin adaos de 21,6 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 8 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C.Se obțin cca 22,8 g colorant monoazoic reactiv roșu ce conține 9,8 g sare de sodiu a acidului 6-amino-4-hidroxi-5[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]naftalen-2-sulfonic, corespunzător unui randament de 85%.

(2); $C_{18}H_{15}N_3Na_2O_{10}S_3$ M=575,5; p.t.: 311^{0}C (desc); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,57/37,28), H (2,63/2,51), N (7,30/7,22), S (16,72/17,18); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :504 (3,549); IR [KBr, (cm^{-1})] 3390i (n^{s}_{NH2}), 2945s (n_{CH2}), 1635f.i. (d_{NH2}), 1540i ($n_{C=C}$), 1350m (n^{as}_{SO2}), 1200f.i. (n_{C-OH}), 1145f.i. (n^{s}_{SO2}), 765m (g_{CH}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] H_1 – 7,98 (s), H_3 – 7,54 (s), H_7 – 7,21 (d, J_o=8,2), H_8 – 7,91 (d, J_o=8,2),OH - 5,4 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,13 (d, J_o=7,6), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,05 (d, J_o=7,6), $H_{7'}$ – 3,61 (t, J_o=6,6), $H_{8'}$ – 3,92 (t, J_o=6,6); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 115,893 (C_1), 137,432 (C_2), 105,856 (C_3), 147,576 (C_4), 125,672 (C_5), 138,125 (C_6), 118,325 (C_7), 130,263 (C_8), 126,854 (C_9), 118,343 (C_{10}), 154,753($C_{1'}$), 124,374 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 129,211 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 143,346 ($C_{4'}$), 54,335 ($C_{7'}$), 58,211 ($C_{8'}$)

IV.4.3. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-AMINO-8-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]NAFTALEN-2-SULFONIC (III)

Peste suspensia de cuplantă obținută din: 4,68 g acid 1-amino--naftalen-6-sulfonic (0,021 moli), 50 ml apă, 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli), la o temperatură de 10^{0}C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menținerea pH-ului la valoarea 5 prin adăugarea unei soluții apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacție se menține în agitare la temperatura de 15^{0}C timp de 5 ore pentru perfectarea reacției de cuplare. Suspensia apoasă de culoare roșu gălbui ce conține colorantul monoazoic reactiv (175 ml) se supune salifierii prin adaos de 22,5 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C timp de 8 ore. Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la

40^0C. Se obţin cca 16,5 g colorant monoazoic reactiv roşu cărămiziu ce conţine 10,7 g sare de sodiu a acidului 5-amino-8-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]naftalen-2-sulfonic corespunzător unui randament de 96%.

(3) $C_{18}H_{15}N_3Na_2O_9S_3$; M=559,50; p.t.: 308^0C (desc); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (38,64/38,47), H (2,70/2,58), N (7,51/7,43), S (17,19/17,52); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :488 (4,148); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3400f.i. (n^{as}_{NH2}), 3290f.i. (n^{s}_{NH2}), 2920s (n_{CH2}), 1663f.i. (d_{NH2}), 1560f.i. ($n_{C=C}$), 1400f.i. (n^{as}_{SO2}), 1135f.i. (n^{s}_{SO2}), 775i (g_{CH}), 733i (g_{NH2}); ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz]: H_1 – 8.50 (s), H_3 – 7,88 (d, J_o=8,96), H_4 – 8,02 (d, J_o=8,96), H_6 – 6,82 (d, J_o=8,66), H_7 – 7,70 (d, J_o=8.66), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,20 (d, J_o=7,84), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,02 (d, J_o=7,84), $H_{7'}$ – 3,67 (t, J_o=6,8), $H_{8'}$ – 3,99 (t, J_o=6,8); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 125,173 (C_1), 142,546 (C_2), 121,656 (C_3), 122,724 (C_4), 147,671(C_5), 111,241 (C_6), 119,456 (C_7), 143,523 (C_8), 126,882 (C_9), 134,292 (C_{10}), 155,822 ($C_{1'}$), 123,241 ($C_{2'}$,$C_{6'}$); 129,373 ($C_{3'}$,$C_{5'}$); 145,714 ($C_{4'}$), 54,773 ($C_{7'}$), 59,222 ($C_{8'}$).

IV.4.4. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 2,5-DICLOR-4-{3-METIL-5-OXO-4-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-4,5-DIHIDRO-PIRAZOL-1-IL}-BENZENSULFONIC (IV)

Peste suspensia de cuplantă obţinută din: 6,78 g acid 2,5-diclor-4-(3-metil-5-oxo-4,5-dihidro-pirazol-1-il)benzensulfonic (0,021 moli), 60 ml apă, 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli), la o temperatură de 15^0C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 45 minute, concomitent cu menţinerea pH-ului la valoarea 5 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacţie se menţine în agitare la o temperatură de 20^0C timp de 2 ore pentru perfectarea reacţiei de cuplare. Suspensia apoasă de culoare galben verzuie ce conţine colorantul monoazoic reactiv (185 ml) se supune salifierii prin adaos de 33,3 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 8 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 25,2 g colorant monoazoic reactiv galben ce conţine 12,1 g sare de sodiu a acidului 2,5-diclor-4-{3-metil-5-oxo-4-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-4,5-dihidro-pirazol-1-I}-benzensulfonic corespunzător unui randament de 92%.

(4) $C_{18}H_{14}Cl_2N_4Na_2O_{10}S_3$; M=659,41; p.t: 216^0C (desc) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (32,79/32,58), H (2,14/2,08), N (8,50/8,42), S (14,59/14,9); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :401 (4,012); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3400i, 3350i, 3145i, 3032i, 2922m, 2887m, 2820s, 1615i, 1580f.i., 1540s, 1520m, 1490s, 1428i, 1395f.i., 1320s, 1230i, 1180i, 1170i, 1132f.i., 1020m, 980m, 870s, 815m, 780s, 725m, 655s, 610s, 540s, 510s, 450s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: H_3 – 7,64 (s), H_6 – 8,00 (s), H_7 – 3,72 (s), OH – 5,26 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 7,91 (d, J_o=8,7), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,84 (d, J_o=8,7), $H_{7'}$ – 3,62 (t, J_o=6,9),$H_{8'}$ – 3,94 (t, J_o=6,9); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 146,086 (C_1), 128,079 (C_2), 129,290 (C_3), 141,243 (C_4), 129,859 (C_5), 123,175 (C_6), 69,183 (C_7), 155,675 (C_8),156,182 ($C_{1'}$), 123,456 ($C_{2'}$,$C_{6'}$) ,129,600 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 149,192 ($C_{4'}$), 54,757 ($C_{7'}$), 59,173 ($C_{8'}$), 168,123 (CO).3555i (n^{as}_{NH2}), 3435i (n^{s}_{NH2}), 2965s (n_{CH2}), 1600i (d_{NH2}), 1582i ($n_{C=C}$), 1363f.i. (n^{as}_{SO2}), 1130f.i. (n^{s}_{SO2}), 773i (g_{CH}), 735f.i. (g_{NH2}); 1553f.i. ($n_{C=C,}$ n_{C-N}), 1530f.i. ($n_{C=C,}$ n_{C-N}), 1220f.i. (n_{C-OH}),

IV.4.5. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-HIDROXI-3-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-NAFTALEN-1-SULFONIC (V)

Peste suspensia de cuplantă obţinută din: 5,17 g 4-hidroxi-naftalen-1-sulfonat de sodiu (0,021 moli), 50 ml apă, 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli), la o temperatură de 10^0C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menţinerea pH-ului la valoarea 5 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacţie se menţine în agitare la o temperatură de 17-20^0C timp de 0,5 ore pentru perfectarea reacţiei de cuplare. Suspensia apoasă de culoare grena ce conţine colorantul monoazoic reactiv (170 ml) se supune salifierii prin adaos de 25,5 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 6 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 22,9 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 11 g sare de sodiu a acidului 4-hidroxi-3-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-naftalen-1-sulfonic corespunzător unui randament de 98%.

(5) $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_{10}S_3$; M=560,49; p.t.: 286 ^{0}C (desc) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (38,57/38,36), H (2,52/2,41), N (5,00/4,89), S (17,16/17,49); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 363 (4,081), 488 (4,368); IR [KBr, (cm^{-1})] 3435i, 2950s, 2890s, 1622f.i., 1590f.i., 1565s, 1550s, 1498f.i., 1450f.i., 1395f.i., 1360s, 1320m, 1290s, 1255f.i., 1225i, 1190s, 1172s, 1135f.i., 1080s, 1050m, 1000f.i., 950s, 875m, 830i, 768f.i., 732i, 700s, 627m, 610s, 583m, 545s, 510s, 450s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : H_2 – 7,95 (s), H_5 – 7,97 (d, J_o=7,6), H_6 – 7,74 (t, J_o=7,6), H_7 – 7,54 (t, J_o=7,6), H_8 – 7,64 (d, J_o=7,6), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,56 (d, J_o=7,84), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,31 (d, J_o=7,84), $H_{7'}$ – 3,65 (t, J_o=6,8), $H_{8'}$ – 3,96 (t, J_o=6,8); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 133,580 (C_1), 118,080 (C_2), 130,312 (C_3), 147,348 (C_4), 124,552 (C_5), 126,655 (C_6), 128,467 (C_7), 127,027 (C_8), 132,852 (C_9), 125,144 (C_{10}), 155,443 ($C_{1'}$), 123,414 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 130,085 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 140,909 ($C_{4'}$), 54,870 ($C_{7'}$), 59,351 ($C_{8'}$).

IV.4.6. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 3-HIDROXI-4-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-NAFTALEN-2-CARBOXILIC (VI)

Peste suspensia de cuplantă obţinută din: 3,95 g acid 3-hidroxi-naftalen-2-carboxilic (0,021 moli), 50 ml apă, 1 g hidroxid de sodiu (0,025 moli), la o temperatură de 10^0C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menţinerea pH-ului la valoarea 7-7,5 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacţie se menţine în agitare la o temperatură de 15-20^0C timp de 6 ore pentru perfectarea reacţiei de cuplare. Suspensia apoasă de culoare portocalie ce conţine colorantul monoazoic reactiv (190 ml) se supune salifierii prin adaos de 35,5 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 8 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 18,7 g colorant monoazoic reactiv portocaliu ce conţine 9,75 g sare de sodiu a acidului 3-hidroxi-4-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-naftalen-2-carboxilic corespunzător unui randament de 93%.

(6) $C_{19}H_{14}N_2Na_2O_9S_2$; M=524,43; p.t.:$237^0$C (desc.);Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (43,51/43,46), H (2,69/2,57), N (5,34/5,26), S (12,23/12,48); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 490 (4,055); IR [KBr, (cm^{-1})] 3115i, 2910s, 2835s, 1620i, 1590f.i., 1485m, 1430m, 1382i, 1295f.i., 1210i, 1185s, 1135f.i., 1080i, 1028f.i., 900s, 865s, 820m, 810s, 740f.i., 700s, 670s, 630s, 610i, 580s, 555s, 520s, 450s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]:

H_1 – 8.52 (s). H_5 – 8.81 (d. J_o=8,55). H_6 – 7.31 p (t. J_o=8.55). H_7 – 7.56 (t. J_o=8,55). H_8 – 7.69 (d. J_o=8.55). $H_{2'}$. $H_{6'}$ – 8.05 (d. J_o=7.44). $H_{3'}$. $H_{5'}$ – 7,99 (d. J_o=7,44). $H_{7'}$ – 3,69 (t. J_o=6.65).$H_{8'}$ – 4.00 (t. J_o=6,65); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$. d (ppm)] : 136.880 (C_1). 121.996 (C_2). 146.800 (C_3). 134.481 (C_4). 124.924 (C_5). 129.681 (C_6). 122,287 (C_7). 129.794 (C_8). 128.807 (C_9). 131.654 (C_{10}). 157.240 ($C_{1'}$). 123.193 ($C_{2'}$,$C_{6'}$). 130,506 ($C_{3'}$,$C_{5'}$). 138,482 ($C_{4'}$). 54.740 ($C_{7'}$). 59.141 ($C_{8'}$).

IV.4.7. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 6-ACETILAMINO-4-HIDROXI-3-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]NAFTALEN-2-SULFONIC (VII)

Peste suspensia de cuplantă obținută din: 6,36 g 6-acetilamino-4-hidroxi-naftalen-2-sulfonat de sodiu (0.021 moli). 50 ml apă. 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli). la o temperatură de 10^{0}C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menținerea pH-ului la valoarea 4,5 prin adăugarea unei soluții apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacție se menține în agitare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 6 ore pentru perfectarea reacției de cuplare. Suspensia apoasă de culoare portocalie ce conține colorantul monoazoic reactiv (180 ml) se supune salifierii prin adaos de 27 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 20-24^{0}C țimp de 6 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 21 g colorant monoazoic reactiv portocaliu ce conține 10,9 g sare de sodiu a acidului acidului 6-acetilamino-4-hidroxi-3-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]naftalen-2-sulfonic corespunzător unui randament de 88,5%.

(7) $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$; M=617,54; p.t.: 295^{0}C (desc.); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (38,90/38,79), H (2,77/2,53), N (6,80/6,72), S (15,58/15,92); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :387 (3,619), 490 (3,790); IR [KBr, (cm^{-1})] 3410i, 2905s, 2825s, 1655i, 1615s, 1585f.i., 1565m, 1550s, 1500f.i., 1470i, 1410s, 1395i, 1355s, 1320m, 1273i, 1220f.i., 1185i, 1170i, 1130f.i., 1080s, 1045f.i., 995f.i., 955s, 875m, 825s, 763f.i., 740i, 720i, 700m, 643m, 620s, 590s, 570s, 520s, 485s, 450s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: H_1 – 8,22 (s), H_5 – 7,48 (s), H_7 – 7,38 (d, J_o=8,15), H_8 – 7,60 (d, J_o=8,15), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,15 (d, J_o=7,74), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,03 (d, J_o=7,74),$H_{7'}$ – 3,69 (t, J_o=6,6), $H_{8'}$ – 4,02 (t, J_o=6,6); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 114,586 (C_1), 130,829 (C_2), 128,953 (C_3), 141,273 (C_4), 111,445 (C_5), 145,128 (C_6), 120,281 (C_7), 127,945 (C_8), 128,230 (C_9), 124,940 (C_{10}), 157,125 ($C_{1'}$), 123,937 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 126,849 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 139,226 ($C_{4'}$), 54,724 ($C_{7'}$), 59,190 ($C_{8'}$).

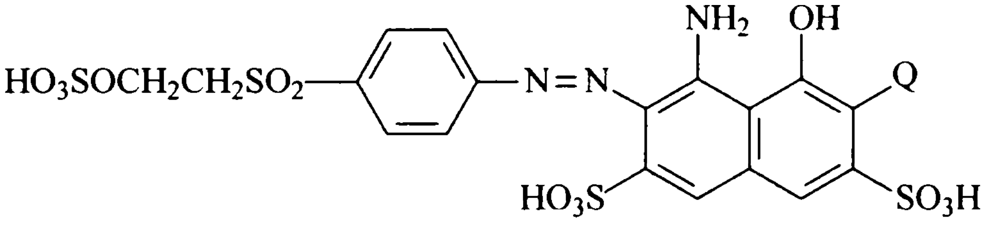
IV.4.8. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 2-HIDROXI-5-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-BENZOIC (VIII)

Peste suspensia de cuplantă obținută din:2,9 g acid 2-hidroxi-benzoic(0,021 moli), 50 ml apă, 0,8 g hidroxid de sodiu (0,02 moli), la o temperatură de 10^{0}C, se introduc sub agitare cca. 110 ml suspensie de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului în decurs de 0,5 ore, concomitent cu menținerea pH-ului la valoarea 6,8-7 prin adăugarea unei soluții apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacție se menține în agitare la o temperatură de 10^{0}C timp de 8 ore pentru perfectarea reacției de cuplare. Suspensia apoasă de culoare grena ce conține colorantul monoazoic reactiv (170 ml) se supune salifierii prin adaos de 28 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C țimp de 5 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se

obţin cca 19,3 g colorant monoazoic reactiv galben brun ce conţine 8,9 g sare de sodiu a acidului 2-hidroxi-5-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-benzoic corespunzător unui randament de 94%.

(8) $C_{15}H_{12}N_2Na_2O_9S_2$; M=474,38; p.t.: 286^{0}C (desc.);Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,98/37,82), H (2,55/2,36), N (5,91/5,85), S (13,52/13,89); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 360 (4,171); IR [KBr, (cm^{-1})] 3405f.i., 2930s, 2895s, 1650i, 1615i, 1575f.i., 1475f.i., 1400m, 1372i, 1325i, 1250i, 1175f.i., 1122f.i., 1065m, 1035i, 1010s, 930s, 900s, 870s, 820m, 730m, 705m, 660i, 620i, 515i, 430s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: H_3 – 8,3 (s), H_5 – 7, 84 (d, J_o=8,9), H_6 – 7,15 (t, J_o=8,9), OH – 5,45 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,09 (d, J_o=7,6), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,91 (d, J_o=7,6), $H_{7'}$ – 3,68 p (t, J_o=6,65), $H_{8'}$ – 3,97 (t, J_o=6,65); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 168,860 (C_1), 122,934 (C_2), 129,131 (C_3), 147,73 (C_4), 129,357 (C_5), 118,517 (C_6), 170,969 (COOH), 159,890 ($C_{1'}$), 122,627 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 127,610 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 139,598 ($C_{4'}$), 54,935 ($C_{7'}$), 59,384 ($C_{8'}$).

Sinteza colorantilor reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip A



(IX, X)

IV.4.9. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-AMINO-5-HIDROXI-3,6-BIS-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (IX)

Peste suspensia de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului(110 ml) aflată la o temperatură de 10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute o suspensie formată din 30 ml apă şi 6,8 g sare monosodică a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (0,02 moli), menţinându-se pentru cuplare la această temperatură timp de 2,5 ore. Peste masa de reacţie conţinând colorantul monoazoic roşu se adaugă o cantitate similară de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului obţinută în acelaşi mod (110 ml) concomitent cu menţinerea pH-ului în limitele 6,5-7 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacţie de culoare neagră se menţine în agitare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de o oră pentru perfectarea reacţiei de bicuplare.Soluţia apoasă de colorant bisazoic reactiv (280 ml) se supune salifierii prin adaos de 56 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore. Colorantul bisazoic reactiv salifiat obţinut se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca. 47 g colorant bisazoic reactiv negru-albăstru ce conţine 18,8 g sare de sodiu a acidului 4-amino-5-hidroxi-3,6-bis-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-naftalen-2,7-disulfo-nic corespunzător unui randament de 95%.

(9) $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$; M=991,82; p.t.: 328^{0}C (desc.); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (31,49/31,37), H (2,13/1,98), N (7,06/6,97), S (19,40/19,68); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 596 (4,335); IR [KBr, (cm^{-1})] 3400f.i., 2960s, 2880s, 1610f.i., 1585f.i., 1560i, 1480f.i., 1405s, 1330i, 1265i, 1210f.i., 1185f.i., 1135f.i., 1040f.i., 980f.i., 885s, 840m, 815m, 735f.i., 705s, 660s, 630f.i., 515f.i., 510f.i., 460s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: H_1 – 8,0 (s), H_8 – 8,09 (s), OH – 5,42 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,25 (d, J_o=8,23), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,91 (d, J_o=8,23),

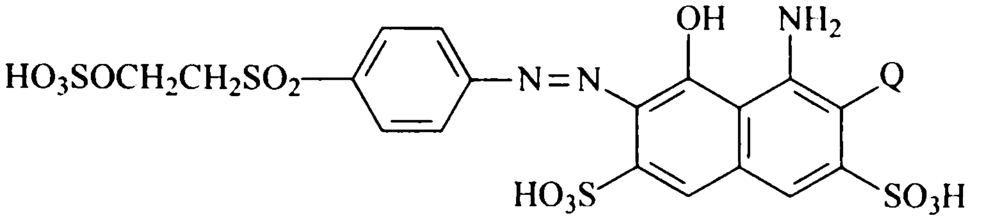
$H_{7'}$ – 3,64 (t, J_o=6,65), $H_{8'}$ – 3,97 (t, J_o=6,65); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 117,595 (C_1), 138,125 (C_2), 132,315 (C_3), 129,541 (C_4), 138,743 (C_5), 129,228 (C_6), 137,121 (C_7), 117,270 (C_8), 137,941 (C_9), 113,890 (C_{10}), 156,234 ($C_{1'}$), 123,360 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 128,953 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 141,313($C_{4'}$), 54,676 ($C_{7'}$), 59,125 ($C_{8'}$).

IV.4.10. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-AMINO-5-HIDROXI-6-(4-SULFO-NAFTALEN-1-ILAZO)-3-[4-[2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (X)

Peste suspensia de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului (110 ml) aflată la o temperatură de 10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute o suspensie formată din 30 ml apă şi 6,8 g sare monosodică a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (0,02 moli), menţinându-se pentru cuplare la această temperatură timp de 2,5 ore. Peste masa de reacţie conţinând colorantul monoazoic roşu se adaugă suspensia apoasă a sării de diazoniu a acidului 1-amino-naftalen-4-sulfonic obţinută prin diazotarea unei suspensii formate din: 4,46 g acid 1-amino-naftalen-4-sulfonic(0,02 moli), 40 ml apă, 2,3 g carbonat de sodiu şi 6,6 g soluţie acid clorhidric 32% (0,054 moli), la temperatura de 25^{0}C, sub agitare, prin introducerea unei soluţii formate din 1,45 g azotit de sodiu (0,021 moli) în 10 ml apă, menţinându-se un timp de 2 ore la 30-35^{0}C pentru terminarea reacţiei de diazotare, urmată de distrugerea excesului de acid azotos cu acid sulfamic. Reacţia de bicuplare se realizează la temperatura de 15-20^{0}C şi prin introducerea concomitentă cu sarea de diazoniu a unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20% pentru menţinerea pH-ului în limitele 6,5-7.Masa de reacţie de culoare albastru închis se menţine în agitare la temperatura de 15-20^{0}C timp de o oră pentru perfectarea reacţiei de bicuplare. Soluţia apoasă de colorant bisazoic reactiv (230 ml) se supune salifierii prin adaos de 46 g clorură de sodiu menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 h. Colorantul bisazoic reactiv salifiat obţinut se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca. 47 g colorant bisazoic reactiv albastru verzui ce conţine 43,5 g sare de sodiu a acidului 4-amino-5-hidroxi-6-(4-sulfo-naftalen-1-ilazo)-3-[4-[2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 93,5%.

(10) $C_{28}H_{19}N_5Na_4O_{16}S_5$; M=933,76; p.t.: 335^{0}C (desc.); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (36,02/35,89), H (2,05/1,91), N (7,50/7,43), S (17,17/17,48); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 634 (4,299); IR [KBr, (cm^{-1})] 3430f.i., 2900s, 2850s, 1625i, 1600i, 1558i, 1485f.i., 1450s, 1405m, 1375s, 1360s, 1330m, 1280m, 1220i, 1185f.i., 1175f.i., 1120i, 1075s, 1040f.i., 1010m, 985s, 830s, 805s, 790s, 735i, 680m, 655m, 635m, 610m, 550s, 515s, 450s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : H_1 – 8,0 (s), H_8 – 8,05 (s), OH – 5,4 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 8,22 (d, J_o=8,23), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 8,13 (d, J_o=8,23), $H_{7'}$ – 3,7 (t, J_o=6,65), $H_{8'}$ – 4,0 (t, J_o=6,65), $H_{2''}$ – 8,03 (d, J_o=8,9), $H_{3''}$ – 8,27 (d, J_o=8,9), $H_{5''}$ – 7,51 (d, J_o=10,68), $H_{6''}$ – 7,68 (t, J_o=7,6), $H_{7''}$ – 7,78 (t, J_o=7,6), $H_{8''}$ – 7,51 (d, J_o=10,68); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 116,214 (C_1), 138,321(C_2), 133,121 (C_3), 130,114 (C_4), 139,040 (C_5), C129,309 (C_6), 137,143 (C_7), 119,431 (C_8), 137,418 (C_9), 115,343 (C_{10}), 157,518 ($C_{1'}$), 123,918 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 127,195 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 141,315 ($C_{4'}$), 54,916 ($C_{7'}$), 59,416 ($C_{8'}$).

Sinteza colorantilor reactivi vinilsulfonici bisazoici de tip B



(XI, XII)

IV.4.11. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-AMINO-5-HIDROXI-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-3-(4-SULFO-FENILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XI)

La o soluţie formată din 3,5 g acid 1-amino-benzen-4-sulfonic (0,02 moli) în 20 ml apă şi 1,1 g carbonat de sodiu (0.021) se adaugă sub agitare o soluţie formată din 1,45 g azotit de sodiu (0,021 moli) în 15 ml apă, soluţia astfel obţinută se adaugă în 0,5 ore sub agitare într-un amestec format din: 20 g gheaţă 6,2 g soluţie acid clorhidric 32% (0,054 moli) şi 20 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care excesul de acid azotos se distruge cu acid sulfamic. Peste suspensia de sare de diazoniu obţinută (85 ml) răcită la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă sub agitare în timp de o oră o suspensie formată din 30 ml apă şi 6,8 g sare monosodică a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (0,02 moli), menţinându-se pentru cuplare la această temperatură 3 ore.Peste masa de reacţie conţinând colorantul monoazoic roşu se adaugă suspensia apoasă a sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului (110 ml), concomitent cu menţinerea pH-ului în limitele 6,5-7 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacţie de culoare albastru închis se menţine în agitare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 1 oră, iar suspensia apoasă de colorant bisazoic reactiv (240 ml) se supune salifierii prin adaos de 48 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore. Colorantul bisazoic reactiv salifiat obţinut se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca.32,5 g colorant bisazoic reactiv albastru ce conţine 15 g sare de sodiu a acidului 4-amino-5-hidroxi-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-3-(4-sulfo-fenilazo)-naftalen-2,7-disulfonic corespunzător unui randament de 85%.

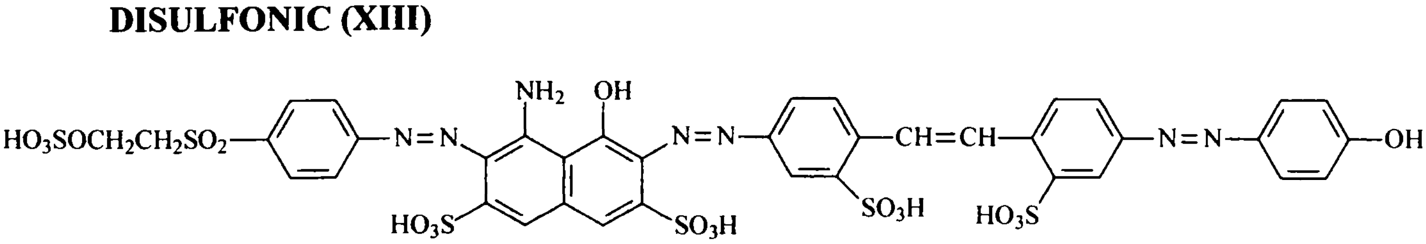
(11) $C_{24}H_{17}N_5Na_4O_{16}S_5$; M=883,70; p.t.: 314^{0}C (desc.); Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (32,62/32,49), H (1,94/1,82), N (7,93/7,85), S (18,14/18,43); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 591 (4,317); IR [KBr, (cm^{-1})] 3410f.i., 2910s, 2850s, 1735s, 1655f.i., 1625s, 1585f.i., 1489f.i., 1380s, 1360m, 1280s, 1250m, 1215f.i., 1130f.i., 1045f.i., 990f.i., 880m, 835m, 820m, 750m, 735m, 700s, 655s, 620f.i., 560s, 530s, 450s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: H_1 – 7,99 (s), H_8 – 8,02 (s), OH – 5,3 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 7,90 (d, J_o=8,25), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,72 (d, J_o=8,25), $H_{7'}$ – 3,64 (t, J_o=6,65), $H_{8'}$ – 3,97 (t, J_o=6,65), $H_{2''}$, $H_{6''}$ – 7,65 (d, J_o=8,23), $H_{3''}$, $H_{5''}$ – 7,85 (d, J_o=8,23); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 116,228 (C_1), 138,345 (C_2), 132,118 (C_3), 130,128 (C_4), 138,798 (C_5), 130,131 (C_6), 137,44 (C_7), 118,919 (C_8), 137,514 (C_9), 115,518 (C_{10}), 157,328 ($C_{1'}$), 123,744 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 126,818 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 141,212 ($C_{4'}$), 54,219 ($C_{7'}$), 59,891 ($C_{8'}$).

IV.4.12. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-AMINO-5-HIDROXI-3-(4-NITRO-FENILAZO]-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XII)

La o suspensie formată din 2,75 g 1-amino-4-nitrobenzen (0,02 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare o soluție formată din 1,45 g azotit de sodiu (0,021 moli) în 15 ml apă, suspensia astfel obținută se adaugă în 0,5 ore sub agitare într-un amestec format din: 20 g gheață 6,2 g soluție acid clorhidric 32% (0,054 moli) și 20 ml apă. Masa de reacție se menține la o temperatură de 5-10^{0}C, timp de 1,5 ore pentru terminarea reacției de diazotare, după care excesul de acid azotos se distruge cu acid sulfamic. Peste suspensia de sare de diazoniu obținută (80 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă sub agitare în timp de o oră o suspensie formată din 30 ml apă și 6,8 g sare monosodică a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (0,02 moli), menținându-se pentru cuplare la această temperatură 2,5 ore.Peste masa de reacție conținând colorantul monoazoic roșu se adaugă suspensia apoasă a sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului (110 ml), concomitent cu menținerea pH-ului în limitele 6,5-7 prin adăugarea unei soluții apoase de carbonat de sodiu 20%. Masa de reacție de culoare albastru închis se menține în agitare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 1 oră, iar suspensia apoasă de colorant bisazoic reactiv (240 ml) se supune salifierii prin adaos de 48 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C timp de 4 h. Colorantul bisazoic reactiv salifiat obținut se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca.23,5 g colorant bisazoic reactiv albastru ce conține 15 g sare de sodiu a acidului 4-amino-5-hidroxi-3-(4-nitro-fenilazo]-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-naftalen-2,7-disulfonic corespunzător unui randament de 91%.

(12) $C_{24}H_{17}N_6Na_3O_{15}S_4$; M=826,66; p.t.: 287^{0}C.; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (34,87/34,72), H (2,07/1,95), N (10,17/10,05), S (15,52/15,86); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 605 (4,324); IR [KBr, (cm^{-1})] 3380f.i., 2910s, 2865s, 2810s, 1615i, 1585i, 1482f.i., 1395s, 1370s, 1335i, 1280s, 1200i, 1180i, 1110f.i., 1040f.i., 995i, 880s, 830m, 720m, 660m, 630s, 615s, 560s, 550s, 520s, 480s, 450s, 415s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: H_1 – 7,45 (s), H_8 – 7,48 (s), OH – 5,27 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 7,99 (d, J_o=9,98), $H_{3'}$, $H_{5'}$ – 7,92 (d, J_o=9,98), $H_{7'}$ – 3,64 (t, J_o=6,75), $H_{8'}$ – 3,73 (t, J_o=6,75), $H_{2''}$, $H_{6''}$ – 8,26 (d, J_o=8,90), $H_{3''}$, $H_{5''}$ – 8,39 (d, J_o=8,90); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 117,644 (C_1), 136,414 (C_2), 133,325 (C_3), 129,713 (C_4), 139,121 (C_5), 129,14 (C_6), 136,345 (C_7), 118,433 (C_8), 135,818 (C_9), 115,914 (C_{10}), 156,861 ($C_{1'}$), 123,662 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 125,054 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 141,685 ($C_{4'}$), 55,355 ($C_{7'}$), 59,416 ($C_{8'}$), 158,413 ($C_{1''}$) 123,662 ($C_{2''}$,$C_{3''}$,$C_{5''}$,$C_{6''}$), 160,143 ($C_{4''}$).

IV.4.13. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-AMINO-5-HIDROXI-6-(4-{2-[4-(4-HIDROXI-FENILAZO)-2-SULFO-FENIL]-VINIL}-3-SULFO-FENILAZO)-3-[4-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAZO]-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XIII)

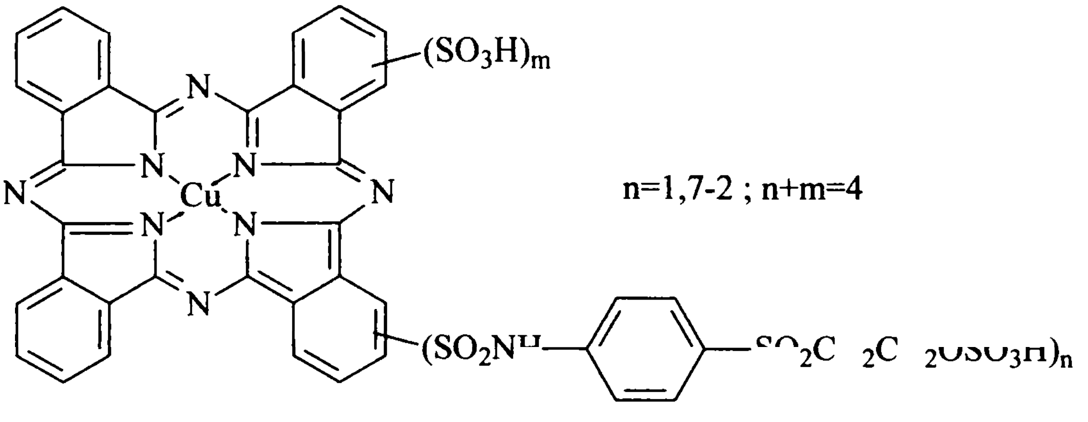


Peste suspensia de sare de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului(cca. 110 ml) aflată la o temperatură de 10^{0}C, se adaugă în timp de

0,25 ore o suspensie formată din 30 ml apă şi 6,8 g sare monosodică a acidului 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (0,02 moli), menţinându-se pentru cuplare la această temperatură timp de 2,5 ore. La o soluţie formată din 50 ml apă, 2,2 g carbonat de sodiu (0,021 moli) şi 7,4 g acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic (0,02 moli) aflată la o temperatură de 5^0C se adaugă 12,4 g soluţie de acid clorhidric 32% (0,108 moli) şi se tetrazotează cu o soluţie formată din 10 ml apă şi 2,8 g azotit de sodiu (0,041 moli), menţinându-se pentru perfectarea reacţiei timp de 3 ore. Peste soluţia sării de tetrazoniu se adaugă în decurs de o oră suspensia de colorant monoazoic roşu obţinută anterior, menţinându-se pentru cuplare la temperatura de 10-15^0C timp de 4,5 ore, ajustând pH-ul la 4-4,5 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Sarea de diazoniu a colorantului albastru stilbenbisazoic obţinut se supune cuplării prin adăugarea în timp de 0,5 ore a unei soluţii obţinute din 12 ml apă, 1,34 g carbonat de sodiu şi 1,88 g fenol (0,02 moli), la temperatura de 15-20^0C, menţinându-se pH-ul la 6,5-7 prin adăugarea unei soluţii apoase de carbonat de sodiu 20%. Perfectarea reacţiei de cuplare se realizează prin încălzire la 40^0C şi menţinere la această temperatură timp de 4,5 h, iar suspensia apoasă de coloare verde închis ce conţine colorantul trisazoic reactiv (250 ml) se supune salifierii prin adaos de 50 g clorură de sodiu cu menţinere la această temperatură timp de 5 ore. Colorantul trisazoic reactiv salifiat obţinut se filtrează la 20^0C, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin 54 g colorant trisazoic reactiv verde ce conţine 23 g sare de sodiu a acidului 4-amino-5-hidroxi-6-(4-{2-[4-(4-hidroxi-fenilazo)-2-sulfo-fenil]-vinil}-3-sulfo-fenil-azo)-3-[4-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilazo]-naftalen-2,7-disulfonic corespunzător unui randament de 95,5%.

(13) $C_{38}H_{26}N_7Na_5O_{20}S_6$; M=1207,99; p.t.: 308 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,78/37,65), H (2,17/2,03), N (8,12/7,99), S (15,93/16,27); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 401 (4,345), 642 (4,398); IR [KBr, (cm^{-1})] 3330i, 3270i, 3140s, 2910s, 2850s, 1670i, 1620s, 1575f.i., 1480f.i., 1450f.i., 1390f.i., 1320f.i., 1275s, 1200i, 1190i, 1155s, 1115m, 1080i, 1070i, 1035i, 990f.i., 930s, 910m, 850s, 830m, 720f.i., 655f.i., 600f.i., 535s, 520s, 475s, 435s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: -CH=CH- =6,98 (d), OH = 5,45 (s), -SO_2CH_2- = 3,73 (t), -CH_2OSO_3H = 4,09 (t), Ar-H = 7,7-8,4 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : 125,342 (-CH=CH-), 160,213 (C-OH), 140,125 (C-SO_3H), 116,213 (C_1), 119,314 (C_2), 123,785 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 125,833 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 55,478 ($C_{7'}$), 59,253 ($C_{8'}$).

IV.4.14. OBŢINEREA COLORANTULUI REACTIV VINILSULFONIC FTALOCIANINIC (XIV)



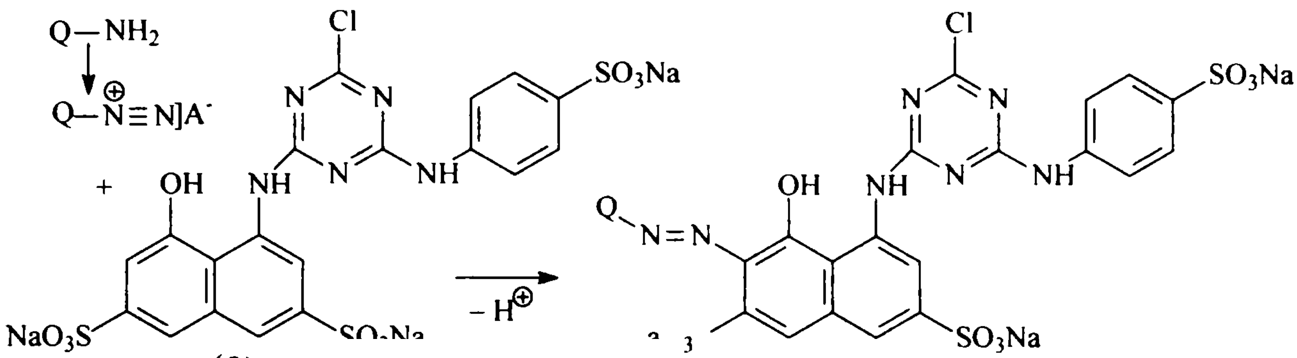
n=1,7-2 ; n+m=4

Se suspendă sub agitare în timp de 1,5 ore 14,8 g ftalocianină de cupru (0,025 moli) în 116,2 g acid clorsulfonic (0,96 moli) la o temperatură de 35-40^0C, după care masa de reacţie se încălzeşte la 70-75^0C menţinându-se o oră la această temperatură, apoi se continuă încălzirea în

decurs de 0,5 ore până la 135-140^{0}C cu menţinere 4 ore pentru perfectarea reacţiei de sulfoclorurare. Clorosulfomasa de culoare albastru intens (70 ml) se răceşte liber la 20^{0}C, după care se adaugă sub agitare energică în timp de15-20 minute la un amestec format din: 100 ml apă, 600 g gheaţă şi 35 g clorură de sodiu, menţinându-se temperatura la 2-5°C. Suspensia albastră de ftalocianină de cupru sulfoclorurată se filtrează, se spală cu un amestec de apă şi gheaţă pentru îndepărtarea acidităţii excedentare şi produsul se esorează corespunzător. Se obţin cca 130 g pastă de fsulfoclorură ce conţine cca. 22,7 g ftalocianină de cupru trisulfoclorurată-monosulfonată corespunzător unui randament de cca 91%.La o suspensie formată din 40 ml apă, 16,3 g ester monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului (0,058 moli) şi 7 g bicarbonat de sodiu (0,082 moli) răcită la temperatura de 5^{0}C se adaugă în timp de o oră 22,7 g ftalocianină de cupru trisulfoclorurată-monosulfonată (0,023 moli), concomitent cu reglarea pH-ului la 6 prin adăugare de bicarbonat de sodiu. Masa de reacţie se agită la o temperatură de 10^{0}C timp de 0,5 ore, după care se adaugă 1,3 g piridină (0,064 moli) şi se menţine pentru perfectarea condensării la această temperatură timp de 6 ore şi apoi la 40^{0}C timp de 2 ore. După terminarea reacţiei de condensare, soluţia de colorant reactiv de culoare albastru verzuie (150 ml) se supune salifierii prin adaos de 30 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 40^{0}C timp de 1oră. Colorantul reactiv ftalocianinic salifiat obţinut se izolează prin filtrare la 20^{0}C, iar produsul izolat se spală pe filtru cu soluţie de clorură de sodiu 15% şi se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin 50 g colorant reactiv ftalocianinic de culoare albastră-verzuie ce conţine 33,7 g colorant chimic pur ca sare de sodiu, ceea ce corespunde unui randament de 97% faţă de ftalocianina sulfoclorurată.

(14) $C_{48}H_{30}CuN_{10}Na_4O_{22}S_8$; M=1510,84; p.t.: 292 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (38,16/37,98), H (2,00/1,93), N (9,27/9.15), S (16,98/17,21); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :666 (3,907); IR [KBr, (cm^{-1})] 3415i, 3360i, 3180i, 3030s, 2940s, 2880s, 1615f.i., 1580f.i., 1480f.i., 1455f.i., 1420f.i., 1385f.i., 1290f.i., 1250m, 1200f.i., 1190f.i., 1130f.i., 1065f.i., 990m, 950m, 835f.i., 825f.i., 800f.i., 750f.i., 710s, 700m, 668i, 650i, 610s, 565i, 530s, 490s, 470s, 435s;^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)]: $-SO_2NH-$ =6,19 (s), $H_{2'}$, $H_{6'}$ – 6,64 (d), $H_{3'}$, $H_{5'}$– 7,43 (d, J_o=8,20), $-SO_2CH_2-$ = 3,83 (t), $-CH_2OSO_3H$ = 4,10 (t), Ar-H (ftalocianinic)= 6,85-6,98 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 118,314 (-C=N-), 142,125 ($C-SO_3H$), 116,255 ($C_{2'}$,$C_{6'}$), 128,139 ($C_{3'}$,$C_{5'}$), 54,313 ($C_{7'}$), 58,72 ($C_{8'}$).

IV.5. OBŢINEREA COLORANŢILOR MONOCLORTRIAZINICI



(3) (XV–XXIII)

IV.5.1. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 2-{8-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO}-BENZOIC (XV)

La o suspensie formată din: 1,34 g acid 1-amino-benzen-2 carboxilic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli), apoi la temperatura de 0^{0}C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,7 g azotit de sodiu (0,01 moli) în 10 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 5-10^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (60 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 3,5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Sfârşitul reacţiei de cuplare se determină prin controlul prezenţei/absenţei sării de diazoniu în aureola colorantului salifiat pe hârtie cu o soluţie alcalină de acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic. Suspensia apoasă de culoare roşu albastrui ce conţine colorantul monoazoic reactiv (223 ml) se supune salifierii prin adaos de 30 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 3 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca 12 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 7,65 g sare de sodiu a acidului 2-{8-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo}-benzoic, corespunzător unui randament 93%.

(1) $C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{12}S_3$; M=840,04; p.t.:302 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,17/36,95), H (1,68/1,52), N (11,67/11,35), S (11,45/11,74); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 515 (4,090), 544 (4,120); IR [KBr, (cm^{-1})] 3420f.i., 1605f.i., 1582f.i., 1560f.i., 1540f.i., 1522i, 1490f.i., 1475f.i., 1438f.i., 1427i, 1402f.i., 1395f.i., 1360i, 1322m, 1180f.i., 1115i, 1037f.i., 1010m, 992s, 973m, 942s, 911s, 882m, 850s, 825m, 795m, 787m, 755s, 708m, 665i, 608m, 545m, 510s, 440s, 414s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,19 (s), OH – 5,20 (s), COOH – 10,46 (s), OH (chelatic) 9,17(s), H-4' – 7,18 (t, J_o=7,4), H-15,H-19 – 7,37-7,50 (m), H-3 – 7,54 (s), H-16,H-18 – 7,61 (d), H-1,H-8,H-2',H-3' –7,8-8,17 (m), H-5' – 8,33 (d, J_o=8,15); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,923 (C_1), 144,233 (C_2), 107,835 (C_3), 135,721 (C_4), 137,814 (C_5), 128,515 (C_6), 137,508 (C_7), 120,125 (C_8), 135,218 (C_9), 109,833 (C_{10}), 181,416 (C_{11}), 174,015 (C_{12}), 178,518 (C_{13}), 150,511 (C_{14}), 116,418 (C_{15}),

128,218 (C_{16}), 133,785 (C_{17}), 127,315 (C_{18}), 117,334 (C_{19}),157,345 ($C_{1'}$), 132,654 ($C_{2'}$), 133,464 ($C_{3'}$), 131,912 ($C_{4'}$), 134,145 ($C_{5'}$), 124,116 ($C_{6'}$), 170,898 (COOH).

IV.5.2. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-[4-CLOR-6-(SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-4-HIDROXI-3-(4-SULFO-NAFTALEN-1-ILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XVI)

La o suspensie formată din: 2,18 g acid 1-amino-naftalen-4- sulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 3,1 g soluţie acid clorhidric 32% (0,02712 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 20 minute o soluţie formată din 0,75 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 2 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (4,5 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (50 ml) aflată la o temperatură de 10-15^0C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^0C timp de 4,5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13,5 ml). Soluţia apoasă de culoare violetă ce conţine colorantul monoazoic reactiv (215 ml) se supune salifierii prin adaos de 40 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 2 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 11 g colorant monoazoic reactiv violet ce conţine 8.2 g sare de sodiu a acidului 5-[4-clor-6-(sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-4-hidroxi-3-(4-sulfo-naftalen-1-ilazo)-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 90%.

(2) $C_{29}H_{16}ClN_7Na_4O_{13}S_4$; M=926,15; p.t.:287 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,61/37,42), H (1,74/1,58), N (10,59/10,35), S (13,85/13,97); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 544 (4,257), 565 (4,223); IR [KBr, (cm^{-1})] 3440f.i., 1602f.i., 1573m, 1535f.i., 1485f.i., 1470f.i., 1420m, 1400i, 1352i, 1315s, 1310s, 1200f.i., 1122m, 1110m, 1040f.i., 1012m, 980s, 950s, 930s, 880m, 825m, 790m, 860m, 710m, 685m, 680m, 667i, 625i, 545m, 510s, 467s, 410m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,19 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,20 (s), H-1,H-3, H-15, H-16, H-18, H-19, H-5',H-6',H-7',H-8' – 7,50-7,88 (m), H-8 – 7,92 (s), H-16,H-18 – 7,61 (d), H-2',H-3' – 8,03-8,30 (m);^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,813 (C_1), 143,785 (C_2), 107,903 (C_3), 137,114 (C_4), 138,219 (C_5), 129,616 (C_6), 141,110 (C_7), 120,197 (C_8), 136,423 (C_9), 112,011 (C_{10}), 181,907 (C_{11}), 174,518 (C_{12}), 179,325 (C_{13}), 153,341 (C_{14}), 115,603 (C_{15}), 127,555 (C_{16}), C_{17}=134,218 (C_{17}), 126,445 (C_{18}), 118,105 (C_{19}), 158,345 ($C_{1'}$), 118,546 ($C_{2'}$), 125,216 ($C_{3'}$), 143,358 ($C_{4'}$), $C_{5'}$=126,685 ($C_{5'}$), $C_{6'}$=126,517 ($C_{6'}$), 125,919 ($C_{7'}$), $C_{8'}$=128,455 ($C_{8'}$), $C_{9'}$=128,978 ($C_{9'}$), 129,301 ($C_{10'}$).

IV.5.3. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-4-HIDROXI-3-(4-SULFO-FENILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XVII)

La o suspensie formată din: 1,7 g acid 1-amino-benzen-4- sulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 10 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 2,8 g soluţie acid clorhidric 32% (0,02465 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,7 g azotit de sodiu

(0.01 moli) în 10 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (4 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (45 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (11,5 ml). Suspensia apoasă de culoare roşu albastrui ce conţine colorantul monoazoic reactiv (200 ml) se supune salifierii prin adaos de 40 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 3 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca 11 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 7,8 g sare de sodiu a acidului 5-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-4-hidroxi-3-(4-sulfo-fenilazo)-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 91%.

(3) $C_{25}H_{14}ClN_7Na_4O_{13}S_4$; M=876,09; p.t.:292 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (34,27/34,04), H (1,61/1,47), N (11,19/11,01), S (14,64/14,87); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 515 (4,279), 534 (4,284); IR [KBr, (cm^{-1})] 3420f.i., 1612f.i., 1535f.i., 1480f.i., 1420m, 1408i, 1390m, 1355m, 1322m, 1303s, 1194f.i., 1118f.i., 1033f.i., 1002m, 990s, 965s, 903s, 885m, 833i, 790s, 775s, 705i, 678m, 627i, 560s, 515s, 467s, 410m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,20 (s), H-15,H-19 – 7,43 (d), H-1,H-3,H-8,H-16,H-18 – 7,52-7,85 (m), H-2',H-3',H-5',H-6' – 8,00-8,50 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,576 (C_1), 144,103 (C_2), 108,195 (C_3), 136,018 (C_4), 138,099 (C_5), 129,518(C_6), 136,218 (C_7), 119,878 (C_8), 134,813 (C_9), 114,510 (C_{10}), 182,319(C_{11}), 171,011 (C_{12}), 177,903 (C_{13}), 151,816 (C_{14}), 115,893 (C_{15}), 128,103 (C_{16}), 133,010 (C_{17}), 126,219 (C_{18}), 117,433 (C_{19}), 157,314 ($C_{1'}$), 124,010 ($C_{2'}$), 126,613 ($C_{3'}$), 145,733 ($C_{4'}$), 126,675 ($C_{5'}$), 124,911 ($C_{6'}$).

IV.5.4. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-4-HIDROXI-3-(1-SULFO-NAFTALEN-2-ILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XVIII)

La o suspensie formată din: 2,18 g acid 2-amino-naftalen-1- sulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 10 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 2,74 g soluţie acid clorhidric 32% (0,024 moli),apoi la temperatura de 5^{0}C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,7 g azotit de sodiu (0,01 moli) în 10 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 15-18^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (5 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (45 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (7 ml). Soluţia apoasă de culoare grena închis ce conţine colorantul monoazoic reactiv (207 ml) se supune salifierii prin adaos de 40 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca 12 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine

7,7 g sare de sodiu a acidului 5-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-4-hidroxi-3-(1-sulfo-naftalen-2-ilazo)-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 85%.

(4) $C_{29}H_{16}ClN_7Na_4O_{13}S_4$; M=926,15; p.t.:305 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,61/37,36), H (1,74/1,52), N (10,59/10,42), S (13,85/14,05); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 522 (4,253), 547 (4,270); IR [KBr, (cm^{-1})] 3405f.i., 1615f.i., 1590s, 1572s, 1535f.i., 1482m, 1455i, 1450i, 1420m, 1395f.i., 1352i, 1327m, 1315m, 1287s, 1195f.i., 1120i, 1035f.i., 1005m, 985s, 970m, 935s, 905s, 897s, 825m, 785m, 710m, 662i, 620m, 605i, 560s, 505s, 457s, 432s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,15 (s), H-1,H-3,H-8,H-15,H-19,H-5',H-6',H-7',H-8' – 7,40-7,70 (m), H-16,H-18 – 7,87 (d, J_o=7,8), H-4' – 7,94 (d, J_o=9,33), H-3' – 8,73 (d, J_o=9,2); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,646 (C_1), 144,035 (C_2), 108,323 (C_3), 135,816 (C_4), 138,311 (C_5), 128,835 (C_6), 137,614 (C_7), 119,533 (C_8), 135,829 (C_9), 114,515 (C_{10}), 182,103 (C_{11}), 171,215 (C_{12}), 178,303 (C_{13}), 150,911 (C_{14}), C116,309 (C_{15}), 128,108 (C_{16}), 133,516 (C_{17}), 127,109 (C_{18}), 116,903 (C_{19}), 135,312 ($C_{1'}$), 148,987 ($C_{2'}$), 118,543 ($C_{3'}$), 131,437 ($C_{4'}$), 128,657 ($C_{5'}$), 126,078 ($C_{6'}$), 126,569 ($C_{7'}$), 126,654 ($C_{8'}$), 129,346 ($C_{9'}$), 136,399 ($C_{10'}$).

IV.5.5. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-{8-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO}-IZOFTALIC (XIX)

La o suspensie formată din: 1,77 g acid 5-amino-izoftalic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 1,68 g bicarbonat de sodiu (0,02 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^{0}C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluţia apoasă de culoare roşu intens ce conţine colorantul monoazoic reactiv (225 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca 14 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 7,8 g sare de sodiu a acidului5-{8-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo}-izoftalic, corespunzător unui randament de 88%.

(5) $C_{27}H_{13}ClN_7Na_5O_{14}S_3$; M=906,03; p.t.:272 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (35,79/35,54), H (1,45/1,31), N (10,82/10,68), S (10,62/10,77); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] :512 (4,091), 536 (4,101); IR [KBr, (cm^{-1})] 3450f.i., 1605f.i., 1535f.i., 1505f.i., 1487f.i., 1465i, 1435m, 1405i, 1370s, 1355i, 1327m, 1285s, 1200f.i., 1172f.i., 1114i, 1025f.i., 1000s, 957s, 892s, 830s, 815s, 775m, 762s, 733s, 700m, 663m, 650m, 623m, 600s, 560s, 525s, 465s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,15 (s), COOH – 10,62 (s), H-3 – 7,52 (s), H-1,H-8,H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,59-7,77 (m), H-2',H-4',H-6' – 8,28-8,34 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,909 (C_1), 144,305 (C_2),

108,035 (C_3), 134,714 (C_4), 137,903 (C_5), 130,513 (C_6), 136,080 (C_7), 119,918 (C_8), 134,606 (C_9), 114,710 (C_{10}), 182,214 (C_{11}), 172,013 (C_{12}), 177,813 (C_{13}), 151,303 (C_{14}), 116,414 (C_{15}), 127,514 (C_{16}), 133,177 (C_{17}), 126,508 (C_{18}), 117,144 (C_{19}), 156,911 ($C_{1'}$), 132,145 ($C_{2'}$), 140,767 ($C_{3'}$), 140,010 ($C_{4'}$), 140,898 ($C_{5'}$), 132,34 ($C_{6'}$), 170,802 (COOH).

IV.5.6. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-{8-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO}-2-HIDROXI-BENZOIC (XX)

La o suspensie formată din: 1,5 g acid 5-amino-2-hidroxi-benzoic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 10 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (60 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluţia apoasă de culoare violet roşcat ce conţine colorantul monoazoic reactiv (222 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca 15,5 g colorant monoazoic reactiv violet roşcat ce conţine 8 g sare de sodiu a acidului5-{8-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo}-2-hidroxi-benzoic, corespunzător unui randament de 95,5%.

(6) $C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{13}S_3$; M=856,04; p.t.:283 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (36,48/36,32), H (1,65/1,59), N (11,45/11,23), S (11,24/11,43); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 532 (4,060), 561 (4,071); IR [KBr, (cm^{-1})] 3440f.i., 1603f.i., 1580f.i., 1540f.i., 1515f.i., 1487f.i., 1472f.i., 1435m, 1400i, 1382i, 1358f.i., 1285i, 1185f.i., 1120f.i., 1035f.i., 1005s, 910s, 885s, 822m, 783m, 705s, 668i, 635m, 600s, 555s, 514s, 460s, 420m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,12 (s), COOH – 10,56 (s), H-15,H-19 – 6,84 (d), H-3 – 7,47 (s), H-1,H-16,H-18 – 7,52-7,80 (m), H-5' – 7,89 (d, J_o=8,85), H-8,H-6' – 7,90-8,15 (m), H-2' – 8,70 (s); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,244 (C_1), 144,419 (C_2), 108,211 (C_3), 135,987 (C_4), 138,285 (C_5), 129,703 (C_6), 136,411 (C_7), 119,968 (C_8), 134,618 (C_9), 114,529 (C_{10}), 184,011 (C_{11}), 171,913 (C_{12}), 178,018 (C_{13}), 151,286 (C_{14}), 115,743 (C_{15}), 127,119 (C_{16}), 134,010 (C_{17}), 126,177 (C_{18}), 117,086 (C_{19}), 147,345 ($C_{1'}$), 128,154 ($C_{2'}$), 125,764 ($C_{3'}$), 164,121 ($C_{4'}$), 116,245 ($C_{5'}$), 128,716 ($C_{6'}$), 173,231 (COOH).

IV.5.7. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 3-{8-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO}-BENZOIC (XXI)

La o suspensie formată din: 1,34 g acid 3-amino-benzoic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se

adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^0C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^0C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluţia apoasă de culoare roşu intens ce conţine colorantul monoazoic reactiv (225 ml) se supune salifierii prin adaos de 50 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 3 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 17 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 7,7 g sare de sodiu a acidului 3-{8-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo}-benzoic, corespunzător unui randament de 94%.

(7) $C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{12}S_3$; M=840,04; p.t.:277 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,17/36,89), H (1,68/1,45), N (11,67/11,35), S (11,45/11,48); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 509 (4,037), 537 (4,049); IR [KBr, (cm^{-1})] 3425f.i., 1605f.i., 1590f.i., 1575f.i., 1554i, 1533f.i., 1488f.i., 1465m, 1420s, 1383f.i., 1359f.i., 1325s, 1297s, 1263s, 1190f.i., 1123m, 1110m, 1100i, 1033f.i., 1000m, 965s, 930s, 885s, 863s, 820m, 785m, 760m, 700i, 665m, 610m, 560s, 515s, 470s, 415m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,18 (s), COOH – 10,58 (s), H-3,H-15,H-19 – 7,40-7,55 (m), H-5',H-16,H-18 – 7,55-7,85 (m), H-1,H-8 – 7,90-8,10 (m), H-4',H-6' – 8,20-8,50 (m), H-2' – 8,80 (s); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,090 (C_1), 144,179 (C_2), 108,003 (C_3), 136,107 (C_4), 138,175 (C_5), 130,010 (C_6), 136,299 (C_7), 118,710 (C_8), 134,226 (C_9), 115,177 (C_{10}), 182,313 (C_{11}), 171,677 (C_{12}), 177,687 (C_{13}), 152,019 (C_{14}), 115,916 (C_{15}), 127,613 (C_{16}), 133,797 (C_{17}), 126,443 (C_{18}), 117,818 (C_{19}), 154,701 ($C_{1'}$), 127,399 ($C_{2'}$), 138,523 ($C_{3'}$), 135,301 ($C_{4'}$), 131,645 ($C_{5'}$), 127,319 ($C_{6'}$), 172,112 (COOH).

IV.5.8. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-{8-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO}-BENZOIC(XXII)

La o suspensie formată din: 1,34 g acid 4-amino-benzoic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^0C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^0C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluţia apoasă de culoare roşu intens ce conţine colorantul monoazoic reactiv (225 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 4 ore Colorantul

monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 12 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 7 g sare de sodiu a acidului 4-{8-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo}-benzoic, corespunzător unui randament de 85%.

(8) $C_{26}H_{14}ClN_7Na_4O_{12}S_3$; M=840,04; p.t.:285 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (37,17/37,02), H (1,68/1,49), N (11,67/11,48), S (11,45/11,51); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 518 (4,045), 541 (4,047); IR [KBr, (cm^{-1})] 3435f.i., 3395f.i., 1600f.i., 1575f.i., 1560f.i., 1537f.i., 1475f.i., 1465m, 1385i, 1370f.i., 1358i, 1320s, 1195f.i., 1150m, 1120m, 1105s, 1032f.i., 1003m, 980s, 965s, 897s, 825m, 780m, 762m, 705i, 665f.i., 622m, 605m, 540s, 505s, 455s, 410s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,20 (s), COOH – 10,58 (s), H-3 – 7,49 (s), H-1,H-8,H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,57-7,69 (m), H-1',H-6' – 7,82 (d, J_o=8,32), H-3',H-5' – 7,98 (d, J_o=8,00); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,519 (C_1), 143,898 (C_2), 108,025 (C_3), 135,185 (C_4), 138,144 (C_5), 130,473 (C_6), 136,010 (C_7), 119,223 (C_8), 134,090 (C_9), 115,696 (C_{10}), 182,144 (C_{11}), 170,331 (C_{12}), 176,098 (C_{13}), 152,586 (C_{14}), 115,783 (C_{15}), 126,813 (C_{16}), 133,418 (C_{17}), 126,267 (C_{18}), 116,916 (C_{19}), 157,101 ($C_{1'}$), 124,932 ($C_{2'}$), 133,485 ($C_{3'}$), 140,416 ($C_{4'}$), 133,433 ($C_{5'}$), 124,878 ($C_{6'}$), 172,345 (COOH).

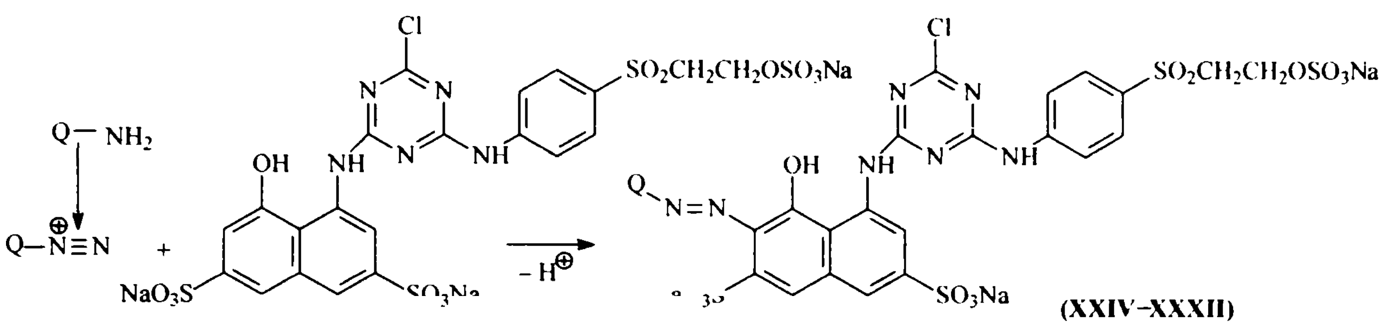
IV.5.9. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-[4-CLOR-6-(4-SULFO-FENILAMINO)-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO]-3-(2,5-DISULFO-FENILAZO)-4-HIDROXI-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC(XXIII)

La o suspensie formată din: 2,48 g acid 1-amino-benzen-2,5-disulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (152 ml) conţinând cca. 6,69 g acid 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluţia apoasă de culoare roşu intens ce conţine colorantul monoazoic reactiv (225 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obţin cca 14,5 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 8,9 g sare de sodiu a acidului5-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-3-(2,5-disulfo-fenilazo)-4-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 92,5%.

(9) $C_{25}H_{13}ClN_7Na_5O_{16}S_5$; M=978,14; p.t.:275 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (30,70/30,56), H (1,43/1,27), N (10,02/9,89), S (16,39/16,45); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 515 (4,178), 528 (4,178); IR [KBr, (cm^{-1})] 3420f.i., 1605f.i., 1568f.i., 1542f.i., 1468f.i., 1415m, 1405m, 1375m, 1360i, 1310m, 1185f.i., 1110m, 1032f.i., 1005s, 995m, 960m, 912s, 880s, 820i, 775i, 710i, 660f.i., 605i, 560s, 515s, 495s, 440s, 415s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 5,20 (s), OH (chelatic) – 9,20 (s), H-15,H-19 – 7,44 (d, J_o=7,30), H-3 – 7,53 (s), H-1,H-8,H-16,H-18,H-3',H-4' – 7,53-8,00 (m), H-6' – 8,51 (s); ^{13}C-

RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,413 (C_1), 143,927 (C_2), 108,216 (C_3), 135,076 (C_4), 138,013 (C_5), 130,313 (C_6), 136,177 (C_7), 120,080 (C_8), 133,908 (C_9), 115,787 (C_{10}), 180,123 (C_{11}), 170,033 (C_{12}), 178,141 (C_{13}), 152,133 (C_{14}), 115,835 (C_{15}), 126,787 (C_{16}), 133,809 (C_{17}), 126,303 (C_{18}), 116,211 (C_{19}), 151,655 ($C_{1'}$), 141,529 ($C_{2'}$), 127,909 ($C_{3'}$), 129,805 ($C_{4'}$), 149,603 ($C_{5'}$), 121,854 ($C_{6'}$).

IV.6. OBŢINEREA COLORANŢILOR REACTIVI HETEROFUNCŢIONALI



(XXIV-XXXII)

IV.6.1. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 2-(8-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO)-BENZOIC (XXIV)

La o suspensie formată din: 1,34 g acid 1-amino-benzen-2 carboxilic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 0^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,7 g azotit de sodiu (0,01 moli) în 10 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 5-10^0C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (60 ml) aflată la o temperatură de 8-10^0C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (158 ml) conţinând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^0C timp de 3,5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Suspensia apoasă de culoare roşu albastrui ce conţine colorantul monoazoic reactiv (223 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 3 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 15 g colorant monoazoic reactiv roşu albăstrui ce conţine 8,5 g sare de sodiu a acidului 2-(8{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo)-benzoic, corespunzător unui randament de 92%.

(1) $C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_4$; M=948,16; p.t.:285 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (35,47/35,37), H (1,91/1,78), N (10,34/10,21), S (13,53/13,63); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 515 (4,273), 538 (4,025); IR [KBr, (cm^{-1})] 3410i, 1710s, 1605f.i., 1575f.i., 1550f.i., 1532f.i., 1475f.i., 1455i, 1430i, 1395f.i., 1382f.i., 1310i, 1220f.i., 1133f.i., 1080s, 1035f.i., 978m, 872s, 825s, 785s, 748m, 737m, 721m, 685s, 655i, 614i, 550m, 518i, 450m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,19 (s), COOH – 10,46 (s), OH – 9,12 (s), H-20 – 3,73 (t), H-21 – 3,97 (t), H-3' – 8,44 (d, J_o=7,9), H-3 – 7,30 (s), H-15,H-16,H-18,H-19,H-4',H-5' – 7,40-7,90 (m), H-1,H-8,H-6' –7,90-8,30 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 116,018 (C_1), 108,102 (C_3), 118,902 (C_8), 177,515 (C_{11}), 170,214 (C_{12}), 183,409 (C_{13}), 117,011 (C_{15}), 127,34 (C_{16}), 127,412 (C_{18}), 117,34 (C_{19}), 54,212 (C_{20}), 59,819 (C_{21}), 157,101 ($C_{1'}$), 133,418 ($C_{3'}$), 133,011 ($C_{4'}$), 133,507 ($C_{5'}$), 125,411 ($C_{6'}$), 172,144 (COOH).

IV.6.2. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-4-HIDROXI-3-(4-SULFO-NAFTALEN-1-ILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC(XXV)

La o suspensie formată din: 2,18 g acid 1-amino-naftalen-4- sulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 3,1 g soluţie acid clorhidric 32% (0,02712 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,75 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 2 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (4,5 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (50 ml) aflată la o temperatură de 1015^0C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (158 ml) conţinând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^0C timp de 4,5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13,5 ml). Soluţia apoasă de culoare violetă ce conţine colorantul monoazoic reactiv (215 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 3 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 17 g colorant monoazoic reactiv violet ce conţine 9.2 g sare de sodiu a acidului 5-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-4-hidroxi-3-(4-sulfo-naftalen-1-ilazo)-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 91%

(2) $C_{31}H_{20}ClN_7Na_4O_{16}S_5$; M=1034,27; p.t.: 278 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (36,00/35,87), H (1,95/1,83), N (9,48/9,29), S (15,50/15,67); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] : 543 (4,076); IR [KBr, (cm^{-1})] 3420f.i., 1610f.i., 1575f.i., 1530f.i., 1478f.i., 1420m, 1392i, 1375i, 1318i, 1220f.i., 1190f.i., 1133f.i., 1040f.i., 1010m, 985m, 935s, 885s, 875s, 838s, 787s, 758m, 740m, 678i, 650i, 625i, 580m, 568m, 540i, 521i, 470m, 430m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,19 (s), OH – 9,18 (s), H-20 – 3,78 (t), H-21 – 3,93 (t), H-2' – 8,44 (d, J_o=8,25), H-3' – 8,32 (d, J_o=8,25), H-1,H-8 – 7,90-8,30 (m); H-3 – 7,22 (s), H-15,H-16,H-18,H-19,H-5',H-6',H-7',H-8' – 7,50-7,90 (m);^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,902 (C_1), 107,675 (C_3), 118,343 (C_8), 177,143 (C_{11}), 169,619 (C_{12}), 181,344 (C_{13}), 116,104 (C_{15}), 127,819 (C_{16}), 127,925 (C_{18}), 116,303 (C_{19}), 52,831 (C_{20}), 58,312 (C_{21}), 155,343 ($C_{1'}$), 118,519 ($C_{2'}$), 125,20 ($C_{3'}$), 126,675 ($C_{5'}$), 126,813 ($C_{6'}$), 126,135 ($C_{7'}$), 128,716 ($C_{8'}$).

IV.6.3. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-4-HIDROXI-3-(4-SULFO-FENILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC(XXVI)

La o suspensie formată din: 1,7 g acid 1-amino-benzen-4- sulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 10 g gheaţă,la soluţia obţinută se adaugă în continuare 2,8 g soluţie acid clorhidric 32% (0,02465 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,7 g azotit de sodiu (0,01 moli) în 10 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (4 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu

obținută (45 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluția apoasă de cuplantă (158 ml) conținând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacție se menține în agitare pentru perfectarea reacției de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menținerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (11,5 ml). Suspensia apoasă de culoare roșu albastrui ce conține colorantul monoazoic reactiv (200 ml) se supune salifierii prin adaos de 50 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C timp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 18 g colorant monoazoic reactiv roșu albăstrui ce conține 8,6 g sare de sodiu a acidului 5-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-4-hidroxi-3-(4-sulfo-fenilazo)-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 89%.

(3) $C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$; M=984,21; p.t.: 240 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (32,95/32,79), H (1,84/1,72), N (9,96/9,77), S (16,29/16,36); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :524 (4,065); IR [KBr, (cm^{-1})] : 3440i, 1621f.i., 1570i, 1550i, 1535i, 1475f.i., 1410m, 1390f.i., 1350i, 1338s, 1310s, 1285s, 1190f.i., 1140f.i., 1112f.i., 1035f.i., 1000m, 910s, 880m, 832i, 750i, 714i, 661i, 630f.i., 568f.i., 526i, 455i, 405i; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 9,20 (s), H-20 – 3,78 (t), H-21 – 3,91 (t), H-3 – 7,22 (s), H-15,H-19,H-16,H-18 – 7,40-7,90 (m), H-1,H-8,H-2',H-3',H-5',H-6' – 7,90-8,30 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,795 (C_1), 107,314 (C_3), 117,499 (C_8), 176,543 (C_{11}), 170,298 (C_{12}), 182,522 (C_{13}), 115,434 (C_{15}), 127,308 (C_{16}), 127,543 (C_{18}), 115,919 (C_{19}), 53,878 (C_{20}), 57,412 (C_{21}), 156,408 ($C_{1'}$), 124,070 ($C_{2'}$), 126,618 ($C_{3'}$), 126,909 ($C_{5'}$), 124,145 ($C_{6'}$).

IV.6.4. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-4-HIDROXI-3-(1-SULFO-NAFTALEN-2-ILAZO)-NAFTALEN-2,7-DISULFO-NIC(XXVII)

La o suspensie formată din: 2,18 g acid 2-amino-naftalen-1- sulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,84 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) și 10 g gheață,la soluția obținută se adaugă în continuare 2,74 g soluție acid clorhidric 32% (0,024 moli),apoi la temperatura de 5^{0}C se introduce în timp de 15 minute o soluție formată din 0,7 g azotit de sodiu (0,01 moli) în 10 ml apă. Masa de reacție se menține la o temperatură de 15-18^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacției de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (5 ml). Peste soluția de sare de diazoniu obținută (45 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluția apoasă de cuplantă (158 ml) conținând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacție se menține în agitare pentru perfectarea reacției de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menținerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (7 ml). Soluția apoasă de culoare grena închis ce conține colorantul monoazoic reactiv (210 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C timp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 15,5 g colorant monoazoic reactiv roșu albăstrui ce conține 8,7 g sare de sodiu a acidului 5-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-4-hidroxi-3-(1-sulfo-naftalen-2-ilazo)-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 86%.

(4) $C_{31}H_{20}ClN_7Na_4O_{16}S_5$; M=1034,27; p.t.: 225 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (36,00/35,91), H (1,95/1,79), N (9,48/9,18), S (15,50/15,63); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 521(4,112), 547 (3,969); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3420i, 3040i, 1615f.i., 1558f.i., 1542f.i., 1480i, 1461f.i., 1405f.i., 1350i, 1315s, 1220f.i., 1192f.i., 1140f.i., 1049f.i., 980i, 880s, 816m, 800i, 770i, 736i, 662i, 610f.i., 570i, 550i, 508i, 420m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm), J (Hz)] : NH - 4,20 (s), OH – 9,05 (s), H-20 – 3,80 (t), H-21 – 3,97 (t), H-1,H-8,H-15,H-16,H-18,H-19,H-5',H-8' – 7,40-8,10 (m), H-3 – 7,28 (s),H-6',H-7' – 7,28 (t, J_o=8,20), H-4' – 8,39 (d, J_o=9,19), H-3' – 8,46 (d, J_o=9,19); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 115,606 (C_1), 107,443 (C_3), 118,605 (C_8), 176,901 (C_{11}), 170,646 (C_{12}), 182,103 (C_{13}), 116,303 (C_{15}), 127,434 (C_{16}), 127,598 (C_{18}), 116,519 (C_{19}), 52,978 (C_{20}), 58,121 (C_{21}), 149,123 ($C_{1'}$), 118,504 ($C_{3'}$), 131,404 ($C_{4'}$), 128,409 ($C_{5'}$), 126,123 ($C_{6'}$), 126,541 ($C_{7'}$), 126,603 ($C_{8'}$).

IV.6.5. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-(8-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO}-IZOFTALIC(XXVIII)

La o suspensie formată din: 1,77 g acid 5-amino-izoftalic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 1,68 g bicarbonat de sodiu (0,02 moli) și 14 g gheață, la soluția obținută se adaugă în continuare 4 g soluție acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^{0}C se introduce în timp de 15 minute o soluție formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacție se menține la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacției de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluția de sare de diazoniu obținută (64 ml) aflată la o temperatură de 10-15^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluția apoasă de cuplantă (158 ml) conținând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacție se menține în agitare pentru perfectarea reacției de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menținerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluția apoasă de culoare roșu intens ce conține colorantul monoazoic reactiv (225 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C țimp de 5 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 16,2 g colorant monoazoic reactiv roșu albăstrui ce conține 8,4 g sare de sodiu a acidului 5-(8-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo}-izoftalic, corespunzător unui randament de 85%.

(5) $C_{29}H_{17}ClN_7Na_5O_{17}S_4$; M=1014,15; p.t.: 187 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (34,35/34,16), H (1,69/1,48), N (9,67/9,55), S (12,65/12,78); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 515 (4,140); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3440f.i., 3080s, 1700f.i., 1610f.i., 1580f.i., 1562f.i., 1535f.i., 1489f.i., 1423i, 1400f.i., 1383f.i., 1345f.i., 1310f.i., 1235f.i., 1190f.i., 1162f.i., 1133f.i., 1040f.i., 985m, 957m, 908s, 883s, 815s, 758i, 735i, 668i, 655i, 618i, 590m, 568m, 522i, 478m, 460m, 430m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 9,22 (s), COOH – 10,42(s), H-20 – 3,85 (t), H-21 – 3,98 (t), H-3 – 7,24 (s), H-1 – 7,92 (s), H-8 – 8,15 (s), H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m), H-2',H-4',H-6' – 8,10-8,60 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 116,403 (C_1), 108,202 (C_3), 119,011 (C_8), 177,023 (C_{11}), 170,309 (C_{12}), 182,043 (C_{13}), 116,507 (C_{15}), 127,533 (C_{16}), 127,791 (C_{18}), 116,677 (C_{19}), 54,309 (C_{20}), 59,608 (C_{21}), 157,841 ($C_{1'}$), 132,123 ($C_{2'}$), 140,313 ($C_{4'}$), 132,404 ($C_{6'}$), 171,612 (COOH).

IV.6.6. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-(8-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO)-2-HIDROXI-BENZOIC (XXIX)

La o suspensie formată din: 1,5 g acid 5-amino-2-hidroxi-benzoic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 10 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluţia de sare de diazoniu obţinută (60 ml) aflată la o temperatură de 8-10^0C, se adaugă în timp de 15 minute soluţia apoasă de cuplantă (158 ml) conţinând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacţie se menţine în agitare pentru perfectarea reacţiei de cuplare la o temperatură de 15-20^0C timp de 5 ore cu menţinerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluţia apoasă de culoare violet roşcat ce conţine colorantul monoazoic reactiv (226 ml) se supune salifierii prin adaos de 70 g clorură de sodiu, menţinând temperatura la 15-20^0C ţimp de 5 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^0C. Se obţin cca 17,5 g colorant monoazoic reactiv violet roşcat ce conţine 8,7 g sare de sodiu a acidului 5-(8-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo)-2-hidroxi-benzoic, corespunzător unui randament de 92%.

(6) $C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_4$; M=964,16; p.t.: 235 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (34,88/34,69), H (1,88/1,74), N (10,17/10,03), S (13,30/13,53); UV [$l_{max.}$ (nm),(lg e_{max})] :536 (4,107), 561 (4,063); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3435f.i., 3040s, 1715i, 1600f.i., 1575f.i., 1563f.i., 1535f.i., 1480f.i., 1400f.i., 1375f.i., 1328m, 1283m, 1215f.i., 1195f.i., 1140f.i., 1040f.i., 987i, 885m, 830m, 795i, 738i, 663f.i., 630i, 600i, 575i, 550m, 522m, 450m, 425m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 9,12 (s), COOH – 10,37 (s), H-20– 3,82 (t), H-21 – 3,97 (t), H-3 – 7,25 (s), H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m), H-1,H-8 – 7,90-8,40 (m), H-6' – 8,85 (s), H-2' – 8,95 (s); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 116,311 (C_1), 108,344 (C_3), 119,445 (C_8), 177,245 (C_{11}), 170,433 (C_{12}), 182,858 (C_{13}), 117,245 (C_{15}), 126,549 (C_{16}), 126,803 (C_{18}), 117,513 (C_{19}), 53,447 (C_{20}), 58,125 (C_{21}), 147,313 ($C_{1'}$), 128,709 ($C_{2'}$), 164,185 ($C_{4'}$), 118,212 ($C_{5'}$), 128,714 ($C_{6'}$), 172,342 (COOH).

IV.6.7. OBŢINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 3-(8-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO)-BENZOIC(XXX)

La o suspensie formată din: 1,34 g acid 3-amino-benzoic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) şi 14 g gheaţă, la soluţia obţinută se adaugă în continuare 4 g soluţie acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluţie formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacţie se menţine la o temperatură de 10-15^0C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacţiei de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluţii apoase de

bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluția de sare de diazoniu obținută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluția apoasă de cuplantă (158 ml) conținând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacție se menține în agitare pentru perfectarea reacției de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menținerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluția apoasă de culoare roșu intens ce conține colorantul monoazoic reactiv (229 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 5 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 17,6 g colorant monoazoic reactiv roșu albăstrui ce conține 8,4 g sare de sodiu a acidului 3-(8-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo)-benzoic, corespunzător unui randament de 91%.

(7) $C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_4$; M=948,16; p.t.: 264 ^{0}C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (35,47/35,31), H (1,91/1,76), N (10,34/10,24), S (13,53/13,65); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] :516 (4,106); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3420f.i., 1688f.i., 1600f.i.,1578f.i., 1565f.i., 1529f.i., 1512i, 1480f.i., 1385f.i., 1315s, 1220f.i., 1190f.i., 1165f.i., 1135f.i., 1035f.i., 978i, 878m, 825m, 792m, 745i, 730i, 665f.i., 610f.i., 580m, 560m, 510i, 462m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 9,18 (s), COOH–10,38(s), H-20–3,80(t), H-21 – 3,98 (t), H-3 – 7,27 (s), H-1,H-8 – 7,90-8,20 (m), H-5',H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m), H-6' – 8,23 (d), H-4' – 8,35 (d), H-2' – 8,98 (s); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 116,314 (C_1), 108,242 (C_3), 119,044 (C_8), 177,343 (C_{11}), 170,435 (C_{12}), 180,898 (C_{13}), 115,789 (C_{15}), 127,349 (C_{16}), 127,575 (C_{18}), 115,903 (C_{19}), 52,844 (C_{20}), 58,735 (C_{21}), 155,498 ($C_{1'}$), 127,751 ($C_{2'}$), 135,348 ($C_{4'}$), 131,090 ($C_{5'}$), 127,891 ($C_{6'}$), 172,312 (COOH).

IV.6.8. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 4-(8-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-1-HIDROXI-3,6-DISULFO-NAFTALEN-2-ILAZO)-BENZOIC(XXXI)

La o suspensie formată din: 1,34 g acid 4-amino-benzoic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) și 14 g gheață, la soluția obținută se adaugă în continuare 4 g soluție acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^{0}C se introduce în timp de 15 minute o soluție formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacție se menține la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacției de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluția de sare de diazoniu obținută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluția apoasă de cuplantă (158 ml) conținând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacție se menține în agitare pentru perfectarea reacției de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menținerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluția apoasă de culoare roșu intens ce conține colorantul monoazoic reactiv (229 ml) se supune salifierii prin adaos de 70 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C ţimp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 17,5 g colorant monoazoic reactiv roșu albăstrui ce conține 8 g sare de sodiu a acidului 4-(8-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-1-hidroxi-3,6-disulfo-naftalen-2-ilazo)-benzoic, corespunzător unui randament de 86%.

(8) $C_{28}H_{18}ClN_7Na_4O_{15}S_4$; M=948,16; p.t.: 215 ^0C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (35,47/35,29), H (1,91/1,72), N (10,34/10,12), S (13,53/13,75); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] : 522 (4,028); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3425f.i., 1675f.i., 1600f.i., 1547f.i., 1468f.i., 1388f.i., 1315m, 1215f.i., 1190f.i., 1131f.i., 1100m, 1032f.i., 975i, 882s, 831m, 789s, 755i, 723i, 657i, 618i, 579m, 548s, 516m, 438s; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 8,97 (s), COOH – 10,40 (s), H-20 – 3,82 (t), H-21 -3,98(t), H-3 – 7,25 (s), H-1 – 7,95 (s), H-8 – 8,02 (s), H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m), H-2',H-3',H-5',H-6' – 8,00-8,50 (m); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 116,299 (C_1), 108,345 (C_3), 119,343 (C_8), 177,549 (C_{11}), 170,505 (C_{12}), 180,347 (C_{13}), 116,242 (C_{15}), 127,545 (C_{16}), 127,831 (C_{18}), 116,575 (C_{19}), 53,144 (C_{20}), 58,789 (C_{21}), 157,303 ($C_{1'}$), 124,789 ($C_{2'}$), 133,425 ($C_{3'}$), 133,897 ($C_{5'}$), 124,903 ($C_{6'}$), 172,845 (COOH).

IV.6.9. OBȚINEREA SĂRII DE SODIU A ACIDULUI 5-{4-CLOR-6-[4-(2-SULFOXI-ETILSULFONIL)-FENILAMINO]-[1,3,5]TRIAZIN-2-ILAMINO}-3-(2,5-DISULFO-FENILAZO)-4-HIDROXI-NAFTALEN-2,7-DISULFONIC (XXXII)

La o suspensie formată din: 2,48 g acid 1-amino-benzen-2,5-disulfonic (0,0098 moli) în 20 ml apă se adaugă sub agitare 0,82 g bicarbonat de sodiu (0,01 moli) și 14 g gheață, la soluția obținută se adaugă în continuare 4 g soluție acid clorhidric 32% (0,0355 moli),apoi la temperatura de 5^0C se introduce în timp de 15 minute o soluție formată din 0,77 g azotit de sodiu (0,011 moli) în 11 ml apă. Masa de reacție se menține la o temperatură de 10-15^{0}C, timp de 0,5 ore pentru terminarea reacției de diazotare, după care se corectează pH-ul la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (13 ml). Peste soluția de sare de diazoniu obținută (64 ml) aflată la o temperatură de 8-10^{0}C, se adaugă în timp de 15 minute soluția apoasă de cuplantă (158 ml) conținând cca. 7,78 g acid 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic sare trisodică (0,01 moli). Masa de reacție se menține în agitare pentru perfectarea reacției de cuplare la o temperatură de 15-20^{0}C timp de 5 ore cu menținerea pH-ului la 7 prin adăugarea unei soluții apoase de bicarbonat de sodiu 8,5% (12,5 ml). Soluția apoasă de culoare roșu intens ce conține colorantul monoazoic reactiv (229 ml) se supune salifierii prin adaos de 60 g clorură de sodiu, menținând temperatura la 15-20^{0}C țimp de 4 ore Colorantul monoazoic reactiv salifiat se filtrează, iar produsul izolat se usucă în vid la 40^{0}C. Se obțin cca 19,2 g colorant monoazoic reactiv roșu albăstrui ce conține 9,4 g sare de sodiu a acidului 5-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin-2-ilamino}-3-(2,5-disulfo-fenilazo)-4-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic, corespunzător unui randament de 88%.

(9) $C_{27}H_{17}ClN_7Na_5O_{19}S_6$; M=1086,26; p.t.: 292 ^0C (desc.) ; Analiza elementală [(%), (calc./găsit)]: C (29,85/29,68), H (1,58/1,34), N (9,03/8,89), S (17,71/17,95); UV [l_{max} (nm),(lg e_{max})] :513 (4,032); IR [KBr, (cm^{-1})]: 3415f.i., 1614f.i., 1555f.i., 1538f.i., 1475f.i., 1400i, 1375i, 1322s, 1220f.i., 1195f.i., 1135f.i., 1038f.i., 1010i, 980i, 922s, 875m, 822i, 760i, 730i, 661f.i., 618i, 572i, 545i, 516i, 445m; ^{1}H-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)] : NH - 4,20 (s), OH – 9,05 (s), H-20 – 3,78 (t), H-21 – 3,95 (t), H-15,H-16,H-18,H-19 – 7,40-7,90 (m), H-1 – 7,96 (s), H-8 – 8,00 (s), H-3 – 7,23 (s), H-3',H-4' – 8,49 (d), H-6' – 9,02 (s); ^{13}C-RMN [$(CD_3)_2SO$, d (ppm)]: 116,299 (C_1), 108,345 (C_3), 119,343 (C_8), 177,549 (C_{11}), C_{12}=170,505 (C_{12}), 180,347 (C_{13}), 116,242 (C_{15}), 127,545 (C_{16}), 127,831 (C_{18}), 116,575 (C_{19}), 53,144 (C_{20}), 58,789 (C_{21}), 157,303 ($C_{1'}$), 124,789 ($C_{2'}$), 133,425 ($C_{3'}$), 133,897 ($C_{5'}$), 124,903 ($C_{6'}$), 172,845 (COOH).

IV.7. Vopsirea bumbacului cu coloranții reactivi

Vopsirea bumbacului cu coloranții reactivi sintetizați s-a efectuat la concentrații de 1%, respectiv 3%.

1) Concentația de aplicare a colorantului pe material - 1%

Vopsirea s-a efectuat pe epruvete de 10g tricot din bumbac 100% pieptănat, pregătite prin înmuiere prealabilă în 180ml apă dedurizată, la un raport de flotă 1:20.

Procesul implică următoarele etape:

- Se dizolvă 0,1g colorant reactiv în 20ml apă dedurizată la temperatura de 20-25°C. Soluția rezultată se adaugă în flota de vopsire.
- Epruvetele de tricot se mențin în flota de vopsire 20 minute, iar apoi se adaugă 10g clorură de sodiu în calitate de accelerator.
- După 30 minute se introduc în flota de vopsire 3g carbonat de sodiu; după un timp de staționare de 10 minute se începe încălzirea sistemului la 60°C cu menținere un timp de 60 minute.
- Condiționarea epruvetelor are loc prin spălări succesive (3 spălări cu apă rece, o spălare cu apă caldă la 70°C), tratament acid la 50°C cu o soluție apoasă 1:1000 de acid acetic, urmată apoi de săpunire fierbinte cu o soluție apoasă conținând 0,2 g/L detergent neionic (alcooli grași polietoxilați) timp de 20 minute la o temperatură de 100°C.

După efectuarea operației de săpunire probele se supun unor operații de clătire succesive la cald și la rece, iar apoi epruvetele vopsite se storc și se usucă.

2) Concentația de aplicare a colorantului pe material - 3%

Vopsirea s-a efectuat pe epruvete de 10g tricot din bumbac 100% pieptănat, pregătite prin înmuiere prealabilă în 180ml apă dedurizată, la un raport de flotă 1:20.

Procesul implică următoarele etape:

- Se dizolvă 0,3g colorant reactiv vinilsulfonic în 60ml apă dedurizată la temperatura de 20-25°C. Soluția rezultată se adaugă în flota de vopsire.
- Epruvetele de tricot se mențin în flota de vopsire 20 minute, iar apoi se adaugă 14g clorură de sodiu în calitate de accelerator.
- După 30 minute se introduc în flota de vopsire 1g carbonat de sodiu și 0,2ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 32,5%; după un timp de staționare de 10 minute se începe încălzirea sistemului la 60°C cu menținere un timp de 60 minute.
- Condiționarea epruvetelor are loc prin spălări succesive (3 spălări cu apă rece, o spălare cu apă caldă la 70°C), tratament acid la 50°C cu o soluție apoasă 1: 1000 de acid acetic, urmată apoi de săpunire fierbinte cu o soluție apoasă conținând 0,2 g/L detergent neionic (alcooli grași polietoxilați) timp de 20 minute la o temperatură de 100°C.

După efectuarea operației de săpunire probele se supun unor operații de clătire succesive la cald și la rece, iar apoi epruvetele vopsite se storc și se usucă.

În cazul coloranților reactivi monoclortriazinici și heterofuncționali se aplică același procedeu de vopsire ca în cazul coloranților reactivi vinilsulfonici cu mențiunea că temperatura de vopsire este de 80°C, restul condițiilor de operare fiind identice.

Rezistențele vopsirilor au fost efectuate după cum urmează: rezistența la spălare – conform ISO-105-C03, rezistența la apă rece – conform ISO-105-E01, rezistența la transpirație – conform ISO-105-E04, rezistența la frecare ISO-105-X12, rezistența la lumină – conform ISO-105-B02.

V. CONCLUZII

Teza de doctorat intitulată "SINTEZE DE NOI COLORANŢI REACTIVI CU RANDAMENT TINCTORIAL MARIT" abordează aspecte teoretice şi aplicative referitoare la coloranţi reactivi monoclortriazinici, vinilsulfonici şi heterofuncţionali monoclortriazino-vinilsulfonici.

Studiul de literatură prezentat în capitolul introductiv abordează aspecte cu privire la tipuri structurale de coloranţi reactivi cu accent pe clasele avute în vedere la partea experimentală şi consideraţii cu privire la comportarea tinctorială a acestor tipuri de coloranţi şi metode de aplicare în corelaţie cu structura fibrelor textile pe care se aplică.

În cadrul capitolului care cuprinde rezultatele şi discuţiile legate de experimentările efectuate, sunt prezentate consideraţii cu privire la:

- sinteza şi caracterizarea esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului cu parcurgerea tuturor fazelor de sinteză pornind de la N-fenilacetamidă, intermediarul fiind utilizat la obţinerea coloranţilor reactivi vinilsulfonici şi a celor heterofuncţionali
- sinteza şi caracterizarea sării trisodice a acidului 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic intermediar cheie pentru obţinerea seriei coloranţilor reactivi monoclortriazinici **(3)**;
- sinteza şi caracterizarea sării trisodice a acidului 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil) - fenilamino] - [1,3,5]triazin – 2 - ilamino}- 5 – hidroxi – naftalen - 2, 7 - disulfonic, intermediar cheie pentru obţinerea seriei de coloranţi reactivi heterofuncţionali**(4)**;
- sinteza, caracterizarea şi comportarea tinctorială a unor coloranţi reactivi monoclor-triazinici;
- sinteza, caracterizarea şi comportarea tinctorială a unor coloranţi reactivi vinil-sulfonici;
- sinteza, caracterizarea şi comportarea tinctorială a unor coloranţi reactivi monoclor-triazino-vinilsulfonici.

Astfel în ceea ce priveşte sinteza intermediarilor necesari obţinerii seriilor de coloranţi reactivi au fost studiaţi şi stabiliţi parametrii pentru sinteza unui număr de 4 compuşi.

Au fost elaborate metode preparative originale, unele având aplicabilitate industrială, care constau în stabilirea parametrilor optimi pentru sinteza intermediarilor cheie necesari obţinerii coloranţilor reactivi studiaţi.

Controlul analitic al sintezelor de intermediari a fost efectuat prin cromatografie în strat subţire, cu determinarea valorilor R_f caracteristice.

Sinteza abordată în cazul obţinerii esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil) etanolului a constat în parcurgerea mai multor etape, condiţiile de lucru stabilite conducând la obţinerea produselor de reacţie cu puritate şi cu randamente bune.

Compuşii sintetizaţi au fost purificaţi şi caracterizaţi prin analiză elementală şi puncte de topire.

În secţiunea referitoare la caracterizarea compuşilor sintetizaţi sunt cuprinse şi comentate date experimentale furnizate de: spectrometria de absorbţie în domeniul ultraviolet, spectrometria de absorbţie în domeniul infraroşu, spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară ^{1}H şi ^{13}C.

Caracterizarea prin tehnici spectrometrice evidenţiază elementele structurale constitutive ale acestor compuşi şi permite anticiparea comportării coloranţilor care urmează a fi sintetizaţi.

Obţinerea sării trisodice a acidului 4-[4-clor-6-(4-sulfo-fenilamino)-[1,3,5]triazin-2-ilamino]-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (3) s-a facut prin condensarea 1,3,5-triclor-triazinei cu acid 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic şi apoi cu acid 1-amino-benzen-4-sulfonic, pentru aceasta stabilindu-se condiţiile optime de reacţie. Compusul obţinut după izolare şi purificare a fost caracterizat prin analiză elementală, puncte de topire şi spectroscopie UV, IR, ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN confirmându-se formula structurală propusă.

Obţinerea sării trisodice a acidului 4-{4-clor-6-[4-(2-sulfoxi-etilsulfonil)-fenilamino]-[1,3,5]triazin- 2-ilamino}-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic (4) s-a făcut prin condensarea 1,3,5-triclor-triazinei mai întâi cu esterul monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)etanolului, iar apoi cu acidul 4-amino-5-hidroxi-naftalen-2,7-disulfonic succesiunea fiind dictată de considerente legate de mersul reacţiei de condensare din cauza solubilităţii diferite a celor două amine, în acest sens fiind stabilite condiţiile optime de operare.

Produsul obţinut a fost izolat pentru caracterizare şi după purificare a fost supus analizei elementale şi analizei prin spectrometrie de absorbţie în domeniul ultraviolet şi în domeniul infraroşu ca şi prin spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară ^{1}H şi ^{13}C-RMN.

Pentru toţi compuşii studiaţi au fost analizate corelaţii între structura chimică a compuşilor şi comportarea spectrală, evidenţiindu-se particularităţile structurale pentru fiecare caz în parte.

În ceea ce priveşte coloranţii azoici reactivi monoclortriazinici, în cadrul cercetărilor efectuate au fost sintetizaţi şi caracterizaţi un număr de **9 compuşi (XIV-XXIII)** necitaţi în literatura de specialitate, în acest sens urmărindu-se:

- stabilirea parametrilor pentru sinteza şi purificarea coloranţilor reactivi monoclortriazinici;
- stabilirea condiţiilor pentru controlul sintezei şi al purităţii produşilor finiţi prin cromatografie pe strat subţire;
- caracterizarea produselor obţinute, prin analiză elementală, puncte de topire, spectroscopie de absorbţie în domeniul vizibil şi infraroşu, spectroscopie de reflexie, spectrometrie ^{1}H şi ^{13}C-RMN, fiind evidenţiate caracteristicile structurale ale compuşilor sintetizaţi;
- corelaţii între structura chimică a compuşilor studiaţi şi culoarea acestora, atât în soluţie cât şi după aplicare pe fibra celulozică;
- stabilirea parametrilor de culoare pe baza spectrelor de reflexie efectuate pe tricot de bumbac vopsit cu coloranţii studiaţi, stabilindu-se că lungimile de undă dominante definesc foarte corect culorile obţinute prin vopsire, iar că prin modificarea concentraţiei de aplicare coeficienţii tricromatici nu variază;
- proprietăţile de rezistenţă ale vopsirilor obţinute sunt foarte bune ceea ce confirmă faptul că după vopsire, în toate cazurile coloranţii hidrolizaţi au fost indepărtaţi în totalitate prin spălare de pe fibră şi prin urmare nu prezintă o afinitate foarte bună pentru fibra celulozică. De asemenea se remarcă o bună difuzie a colorantului în fibră în timpul vopsirii, în ciuda maselor moleculare relativ mari ale acestor compuşi.

A fost studiată şi extinsă gama coloranţilor reactivi vinilsulfonici derivaţi ai esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului, în această direcţie sintetizându-se 14 compuşi din care 10 coloranţi noi necitaţi în literatura de specialitate **(I, II, III, V, VI, VII, VIII, X, XI, XII).**

În cadrul studiului efectuat a fost urmărită influenţa parametrilor de reacţie asupra obţinerii sării de diazoniu a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzensulfonil)-etanolului şi

comportarea acesteia la cuplare cu diferite componente hidroxi- şi amino- aromatice, precum şi stabilirea condiţiilor optime de condensare a esterului monosulfuric al 2-(4-amino-benzen-sulfonil)-etanolului cu sulfoclorura ftalocianinei de cupru.

Coloranţii sintetizaţi prezintă rezistenţe la lumină relativ bune, evident cel mai stabil fiind cel cu structură ftalocianinică, toţi compuşii remarcându-se prin strălucirea şi puritatea nuanţelor, acoperind o gamă largă de la galben-verzui până la albastru-verzui.

Studiile intreprinse au condus la următoarele rezultate:

- analiza purităţii prin cromatografie în strat subţire pe silicagel, stabilindu-se valorile R_f a tuturor coloranţilor sintetizaţi;
- recunoaşterea tuturor secvenţelor structurale caracteristice evidenţiind aportul major al legăturilor de hidrogen, probabil de tip intramolecular pentru toţi coloranţii investigaţi cu ajutorul spectrelor de absorbţie în domeniul infraroşu. Acestea afectează în egală măsură grupările amino şi hidroxi grefate pe cromogen. În cazul compusului cu rest ftalocianinic au putut fi evidenţiate atât vibraţiile de schelet ale ciclului porfirinic, cât şi cele specifice grupării sulfonamidice ca element de legătură cu gruparea reactivă;
- evidenţierea în mod univoc pentru toţi coloranţii studiaţi prezenţei grupării reactive sulfoxietilsulfonice, precum şi a elementelor caracteristice ale cromogenului, prin spectrele ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN;
- măsurătorile de culoare în sistem CIELAB arată că la creşterea concentraţiei de aplicare toţi compuşii monoazoici prezintă abatere de nuanţă spre galben;
- compuşii bisazoici, stilbentrisazoici şi ftalocianinic prezintă abatere de nuanţă spre albastru obţinută la creşterea concentraţiei de aplicare;
- rezultatele obţinute în cazul rezistenţelor vopsirilor sunt bune şi foarte bune încadrându-se în categoria celor obţinute în mod obişnuit cu astfel de coloranţi;
- rezistenţele la lumină ale coloranţilor sintetizaţi sunt puternic influenţate de structura componentei de cuplare, iar rezistenţele vopsirilor la tratamente umido-termice sunt determinate de afinitatea faţă de fibra celulozică a colorantului nefixat reactiv;
- coloranţii reactivi vinilsulfonici cu structură azoică sintetizaţi au masă moleculară mică fapt care asigură coeficienţi de difuzie mari, gamă extinsă de culori, nuanţe strălucitoare, dar o afinitate relativ redusă faţă de fibră;
- colorantul reactiv vinilsulfonic cu structură ftalocianinică obţinut conduce la nuanţe albastre-verzui foarte strălucitoare şi cu rezistenţă mare la lumină, dar din cauza masei moleculare mari difuzează greu. Îndepărtarea prin spălare a colorantului nefixat reactiv este dificilă, fapt care conduce la înrăutăţirea rezistenţelor umido-termice ale vopsirilor obţinute.

În ceea ce priveşte coloranţii azoici reactivi heterofuncţionali, în cadrul cercetărilor efectuate au fost sintetizaţi şi caracterizaţi un număr de **9 compuşi(XXIV-XXXII)** necitaţi în literatura de specialitate, în acest sens urmărindu-se:

- stabilirea parametrilor pentru sinteza şi purificarea coloranţilor reactivi heterofuncţionali;
- stabilirea condiţiilor pentru controlul sintezei şi al purităţii produşilor finiţi prin cromatografie pe strat subţire;
- caracterizarea produselor obţinute, prin analiză elementală, puncte de topire, spectroscopie de absorbţie în domeniul vizibil şi infraroşu, spectroscopie de reflexie, spectrometrie ^{1}H şi ^{13}C-RMN, fiind evidenţiate caracteristicile structurale ale compuşilor sintetizaţi constatându-se că formulele de structură propuse pentru compuşii sintetizaţi sunt corecte.;

- corelaţii între structura chimică a compuşilor studiaţi şi culoarea acestora, atât în soluţie cât şi după aplicare pe fibra celulozică;
- studiul spectrelor de absorbţie în domeniul vizibil pentru toţi compuşii sintetizaţi au prognozat posibilitatea obţinerii prin aplicare a unor culori mult diferite de cele aşteptate conform lungimii de undă a maximului de absorbţie;
- stabilirea parametrilor de culoare pe baza spectrelor de reflexie efectuate pe tricot de bumbac vopsit cu coloranţii studiaţi, stabilindu-se că lungimile de undă dominante definesc foarte corect culorile obţinute prin vopsire, iar că prin modificarea concentraţiei de aplicare coeficienţii tricromatici nu variază;
- proprietăţile de rezistenţă ale vopsirilor obţinute sunt foarte bune ceea ce confirmă faptul că după vopsire, în toate cazurile coloranţii hidrolizaţi au fost indepărtaţi în totalitate prin spălare de pe fibră şi prin urmare, dupa hidroliza nu mai prezintă afinitate pentru fibra celulozică. De asemenea se remarcă o bună difuzie a colorantului în fibră în timpul vopsirii, în ciuda maselor moleculare relativ mari ale acestor compuşi;
- studiul comparativ asupra rezistenţelor umido-termice ale coloranţilor heterofuncţionali faţă de coloranţii monoclortriazinici a arătat că pentru acelaşi cromofor introducerea grupei reactive sulfoxietilsulfonice îmbunătăţeşte foarte mult valorile acestora.

O parte din rezultatele originale obţinute pe parcursul desfăşurării lucrărilor de cercetare fac obiectul mai multor articole publicate(4), depuse spre publicare(3) şi comunicări ştiinţifice(2).

BIBLIOGRAFIE

1. Needles H. L., "Handbook of Textile Fibres, Dyes &Finishes", Garland STPM Press, New York & London, 1981, p.54
2. Haworth S., *J. Soc. Dyers Col.*, **1948, *64***, 248
3. Vickerstaff T., "The Physical Chemistry of Dyeing", London Oliver & Boyd, 2-nd Edition, 1954, p.168, 167, 184, 169, 173, 181, 205, 180, 91, 93, 191
4. Hinrichsen G., *Melliand Textilber.*, **1977, *58***, 7
5. Marsh T., Wood G., "Introduction to the Chemistry of Cellulose", London, 1945
6. Bogle M., "Textile Dyes, Finishes and Auxiliaries", Garland Publishing Inc., New York & London, 1977, p.3
7. Urseanu F., Iliescu M., Gageonea D., Pănculescu P., "Coloranti Organici de Sinteza", Ed. Tehnica Bucureşti, 1986
8. Trottman E. R., "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley Interscience, New York, 1984, p. 353
9. Prati G., *Tinctoria,* **1979,*4***,102
10. Hori T., Ott R. J., Rys P., *Polym. Eng. Sci,* **1980, *20***, 264
11. Hunt T. P., Blaine M., Rower K., *Text. Res. J.*, **1950, *20***, 43
12. Neale S. M., Stringfellow W., *J. Soc. Dyers Col.*,**1940,*56***,19
13. Harris D., Purves T., Paper Trade J., **1940, *119***, 63
14. Giles C. H., Hassan A. S. A., *J. Soc. Dyers Col.*, **1940, *74***, 859
15. Flath H. J., Scholtz C., *Melliand Textilber.*,**1993, *3***, 219
16. Porter B. R., Rollins M. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1972, *16***, 217-237
17. Herrington T. M., Midmore B. R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,**1984, *80***, 1539
18. Madras H., McIntosh M. W., Mason T., *Can. J. Res.*, **1972, *B27***, 764
19. Iyer S. R. S., Baddi N. T., *Cellulose Chem. Technol.*, **1969, *3***, 561
20. Stamm L. J., "Wood and Cellulose Science", Ronald Press Company, New York, 1964, p. 193
21. Greyson J., Levi A. A., *J. Polym. Sci.*, **1963, *1***, 3333
22. Morrison J. L., Dziecinch M. A., *Canad. J. Chem.*, **1959, *37***, 561
23. Venkataraman K., *"The Chemistry of Synthetic Dyes"*, Vol. IV, Academic Press, New York, 1971, p. 3
24. Alexandru I., Bidalach R., Cernat M., Dobrovat M., Grigoriu A., Musca M., Nagy G., Petraru M., Popescu M., *"Indrumar teoretic si practic pentru vopsirea materialelor textile"*, Ed.Certex, (1994)
25. Daescu C., *"Materiale fibroase naturale"*, Ed. Helicon, (1996)
26. Grindea M. L., *"Tehnologia vopsirii si imprimarii textilelor"*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, (1968)
27. Zuwang W., *Rev. Prog. Coloration*, **28**, 1998, p. 32
28. Gulrajani M. L., *Rev. Prog. Coloration*, **23**, 1993, p. 51
29. Renfrew A. H. M., Taylor J. A., *Rev. Prog. Coloration*, **20**, 1990, p. 1
30. Lewis D. M., *Rev. Prog. Coloration*, **21**, 1998, p. 12
31. Abeta S., Imada K., *Rev. Prog. Coloration*, **20**, 1990, p. 19

32. Shore J., *Rev. Prog. Coloration*, **21**, 1991, p. 23
33. Freeman H. S., Sokolowska J., *Rev. Prog. Coloration*, **29**, 1999, p. 8
34. Rys P., Stamm O. A., *Helv. Chim. Acta.*, **49**, 1966, p. 2287
35. Putze H., *Textil Praxis*, **39**, 1984, p. 1051
36. Dohmyo M., Shimizu Y., Kimura M., *Journ. Soc. Dyers and colourists*, **106**, 1990, p. 395
37. Chu K. Y., Provost J. R., *Rev. Prog. Coloration*, **17**, 1987, p. 23
38. Omura T., Kayane Y., Tezuka Y., *Dyes and Pigments*, **20**, 1992, p.227
39. Brevet britanic I.C.I. 838335 (1956);
40. Brevet britanic ICI 842933 (1957)
41. Zollinger H., Angew. Chem.,**73**, 125, (1961)
42. Panchartek A., Coll. Czech. Chem. Comm. **25**, 2783, (1960)
43. Rys P., Zollinger H., *Helv. Chim. Acta*.**49**, 749, (1966)
44.Brevet britanic, 838311 (113.1956);C.A.**50**,1213b,(1956)
45. Color Index, Editia III, The Society of Dyers and Colorists vol IV.
46. Stamm O. A., Zollinger H., Zahner H., Gaumann E., *Helv. Chim. Acta* **44,** 1123, (1961)
47. Sanielevici H., Floru L., „Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor", Ed.II. Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,(1971)
48 Floru L., Tăbărăşanu C., Urseanu F., Palea R., "Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici", Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti, (1980)
49. Brevet britanic 923886 (18.4.1963); C.A. **58**,1024d(1963)
50. Brevet german 2237006 (8.2.1973); C.A. **81**, 6358i(1973)
51. Brevet indian 96952 (27.5.1967); C.A. **66**, 32580e(1967)
52. Brevet german 2001961 (2.6.1970); C.A. **73**, 6832i(1970)
53. Brevet german 1927768 (4.12.1969); C.A. **72**, 5147e(1970)
54 Brevet britanic 1217686 (31.12.1970); C.A. **73**, 6832i(1970)
55. Brevet german 2027056 (21.1.1971); C.A. **74**, 5041a (1971)
56. Brevet german 2104306 (19.8.1971); C.A. **75**, 1578a(1971)
57. Brevet german 2108402 (9.9.1971); C.A. **75,** 1592i(1971)
58. Brevet german 2050948 (18.11.1971); C.A. **76,** 14230i(1972)
59. Brevet german 2136454 (27.1.1972); C.A. **76,** 149962s(1972)
60. Brevet britanic 12630833 (9.2.1972); C.A. **76**, 157508s(1972)
61. Brevet cehoslovac 144848 (15.7.1972); C.A. **77,** 3250c(1972)
62. Brevet german 2238110 (15.2.1973); C.A. **79,** 25728n(1973)
63. Brevet german 2244540 (15.3.1973); C.A. **81**, 15988z(1973)
64. Brevet german 2244538 (22.3.1973); C.A. **80**, 151845g(1974)
65. Brevet elveţian 533667 (30.3.1973); C.A. **80,** 2468c(1974)
66. Brevet cehoslovac 152859 (15.4.1974); C.A. **80,** 2350i(1974)
67. Brevet japonez 75.02.725 (13.1.1975); C.A. **82**, 1286b(1975)
68. Brevet german 2422762 (10.5.1971); C.A. **74**, 6508r (1971)
69. Brevet american 3826799 (30.7.1974); C.A. **81**, 128760b(1974)
70. Brevet german 2500062 (10.7.1975); C.A. **83**, 180390i(1975)
71. Brevet sovietic 411749 (5.9.1977); C.A. **82**, 97815j(1975)
72. Brevet german 2653199 (2.6.1977); C.A. **87**, 203057t(1977)

73. Brevet britanic 803473 (20.1.1956); C.A. **73**, 50138d(1956)
74. Brevet belgian 558433 (15.6.1956); C.A. **50**, 328c(1956)
75. Brevet britanic 923887 (18.4.1963); C.A. **59**, 28438a(1963)
76. Brevet japonez 7010789 (18.4.1970); C.A. **72**, 98580e(1970
77. Dawson T. L., *J.Soc.Dyers Colourists* **80**, 134,(1964)
78. Baungarte V. şi Peichtmayr F., *Melliand Textilber* **44**, 163,(1963)
79. Vickerstaff T., " The Phisycal Chemistry of Dyeing", Imp. Chem. Ind. Lim. London, (1954)
80. Gilbert J., Proc Ray Soc. A183, 167, (1947)
81. Vickerstaff T., Dyer **76**, 166, (1961)
82. Ackermann A. şi Dussy P., *Melliand Textilber* **42,** 1167, (1961)
83. Preston C. şi Pern A. S., Chimia (Aaran) **15**, 177, (1961)
84. Ackermann H. şi Dussy P., *Helv.Chim.Acta* **45**, 1683,(1962)
85. Beckmann W. şi Hildebrand D. şi Peseneker N., *Melliant Textilber*, **43**,1304, (1962)
86. Hildebrand D., *SVF Fachorgan Textilveredlung* **20**, 644, (1965)
87. Hildebrand D., *Bayer Farben Rev.***9**, (1964)
88. Datyner A., Rys P. şi Zollinger H., *Helv.Chim.Acta* **49**, 749, (1966)
89. P.Rys, Textilveredlung **2**, 95, (1967)
90. Hildebrand D., *Bayer Farben Rev.* **13,** (1967)
91. Hildebrand D., *Melliand Textilchem* **102**, (1965)
92..Ingamells W., Sumner H. H. şi Willians G., *J.Soc. Dyers Colourists* **78**, 274, (1972)
93. Aspland J. R. şi Johnson A., *J. Soc. Dyers Colourists* **81**, 477, (1965)
94. Kleb K. G., Sasse K. şi Siegel E., Angew. Chem. **76**, 423, (1964)
95. Bronsted J. N., E.Psysik chem.**102**, 169, (1922)
96. Frost A. A. şi Pearson R. G.," Kinetrea and Mecanism", Ed. II p.151 John Wiley, New York, (1961)
97. Werdenberg A., *SVF Fachorgan Textilveredlung* **16**, 751, (1961)
98. Haelters H., Ciba Rundschau **43**, (1962)
99. Badertscher W., *SVF Fachorgan Textilveredlung* **18**, 229, (1963)
100. Haelters M., *SVF Fachorgan Textilveredlung* **18**, 287, (1963)
101. Peter M., *SVF Fachorgan Textilveredlung* **18**, 426, (1963)
102. Haelters M. şi Perrin P., Ciba Runds cham **45**, (1964)
103. Sumner H. H. şi Vickersstaff T., *Melliand Textilber* **42**, 1169, (1961)
104. Rattee J. D., *Melliand Textilber* **45**, 782, (1964)
105. Sumner H. H. şi Taylor B., *J.Soc.Dyers Colourists* **83**, 445, (1967)
106. Zollinger H. si Senn R. C., *Helv.Chim. Acta* **46**, 781, (1963)
107. Capponi M. şi Senn R. S., *J.Soc. Dyers Colourists* **82**, 8, (1966)
108. Sanielevici H., Urseanu F., *Sinteze de coloranti azoici*, **1**, Editura Tehnica, Bucuresti, 1987, p. 35-53
109. Stanescu L., Frunza E., Cohn M., Wagner L., Petcov R.,*Rev. Chim.* ,**26**, p.993, 1975
110. ***Lungu M. E.***, Raditoiu V., Wagner L., Raditoiu A., Alifanti C., Tarabasanu-Mihaila C., Lupea A. X., *Rev. Chim.*,**55**, nr.4, p. 244, 2004
111.Taylor J. A., *Rev. Prog. Coloration*, **30**, 2000, p. 93

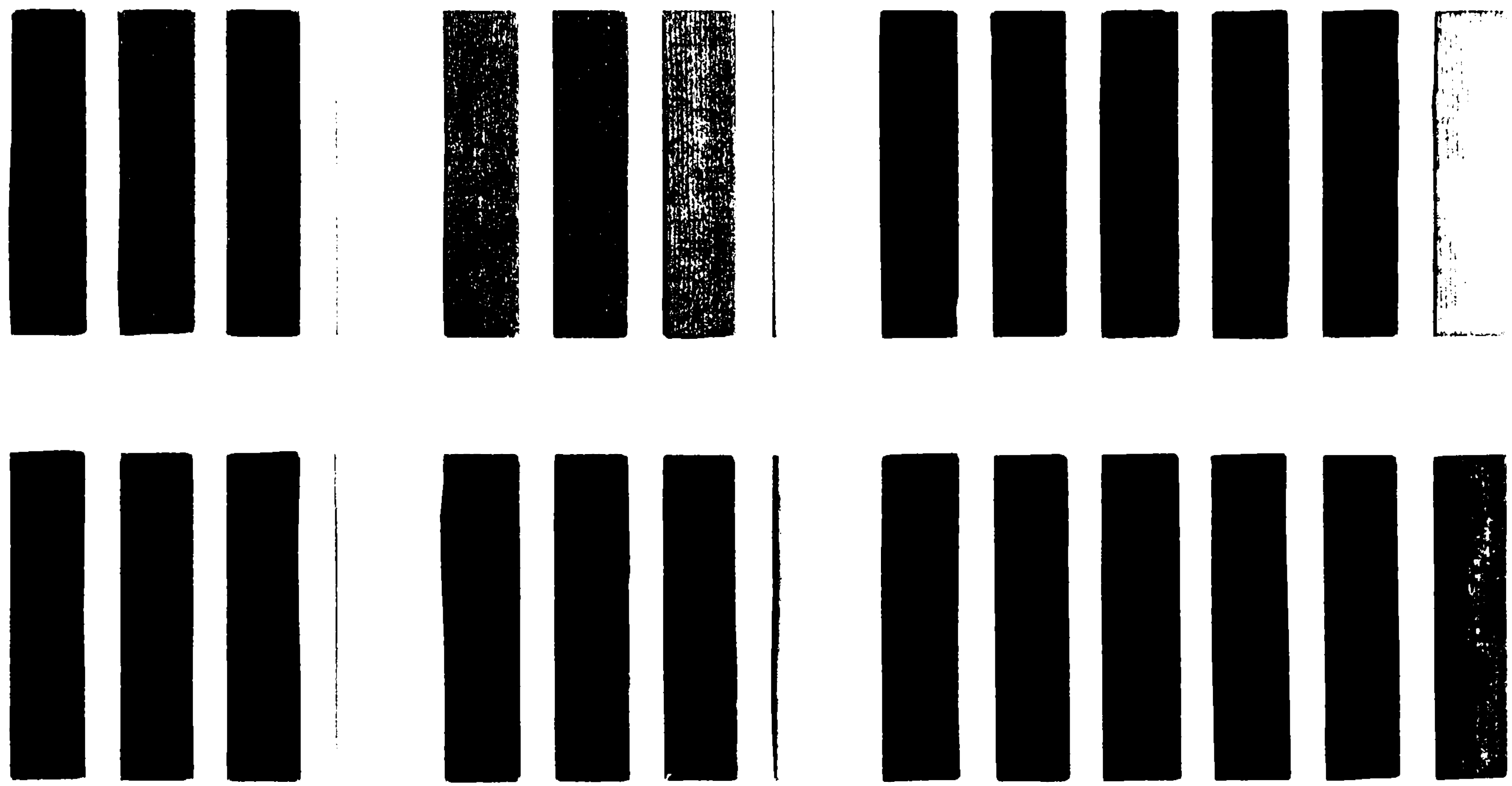
112. Ohura R., Katayama A., Takagishi T., *Text. Res. Journ.*, **62(9)**, 1992, p.552
113. Bredereck K., Schumacher C., *Dyes and Pigments*, **43**, 1999, p. 135
114. Senn R. C., Stamm G. A. şi Zollinger H., *Melliand Textilber* **44**, (1963)
115. Sadov F. I. si Malasova T. D., Tekstil Prom.**24**, 61,(1964)
116. Burdett B. C., Giles C. H., Ingamells W. C., Johnson A., Joues F., Marshall J., Peters L., Rys P., Zollinger H., " The theory of Coloration of textils", Society of Dyers and Colourists, Leeds, (1975)
117. Călin C. - Coloranţi reactivi, Industria textilă **12**, 8, p. 325, 1961
118. ***Lungu M. E.***, Raditoiu V., Wagner L., Raditoiu A., Alifanti C., Tarabasanu-. Mihaila C., Lupea A. X., *Rev. Chim.*, **55**, nr 10,p.782, 2004
119. Sumner H. H. si Vickerstaff T., *Melliand Textilber*. **42**, 1161, (1961)
120. Havlik I. "Sinteza colorantilor reactivi 1,3,5-triazinici",Institutul Politehnic Timisoara, (1982)
121. Griffiths John, "Colour and Constitution of organic molecules" Academic Press, New York, (1976)
122. Suzuki H., "Electronic absorbtion Spectra and Geometry of Organic molecules An Application of molecular Orbital Theory", Academic Press New York, (1967)
123. Mustroph H., Epperleni H. şi Ebert D., Signal H., 439,5(6), (1977)
124. Joffe H. H. şi Orchin M., "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley, New York,(1964)
125. Bershtein I. Y. şi Cimzberg O. F., Zhur.obshchei.Khim **41**,97,(1972)
126. Wiley John,"Organic Electronic Spectral Data", Interscience, New York, (1970)
127. Kuznetov I., Reactivi şi produse chimice, 199,Ed.Teh.Bucureşti,(1956)
128. Grindea M., Hanganu A., Grigoriu A. şi Puşcaş L. - Tehnologie Chimică Textilă p. 483, Ed.Tehnică, Bucureşti
129. Forbes F. şi Milligan B., Austalian J. Chem., **15**, 481,(1962)
130. Berends şi Posthuma J., *J.Phys.Chem.*66, 2547,(1962)
131. Gerson E. si Heilbronner E., *Helv. Chim.Acta* **45**,42, (1962)
132. Kubler R., Luttke E. şi Weckherlin S., Z. Elektrochem. **64**, 650, (1960)
133. Daly L., Colthrup şi Wiberley S., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy ",
Academic Press, New York, (1975)
134. Grsnt D. H. şi Hirst R. C., *J.Chem. Phys.* **38**, 470, (1963)
135. Jackman L. H.şi Sternhell S., "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Ed.II, Pergamon Press Oxford, 224, (1963)
136. Welb D. L. şi Joffe R. H., *J.Amer.Chem.Soc.***86**, 2419, (1964)
137. Bordwell F. G. şi Cooper S. D., *J.Amer.Chem.Soc.*, **74**, 1058, (1952)
138. James C. şi Knox J.C., Trans.Faraday Soc., **46**, 254, (1950)
139. Wells P. R., *Chem. Rews.*,**63**,171, (1963)
140. Perrin J., "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueons Solution", Londra,
Butterworth, (1965)
141. Grindea M.,Forst T, Hanganu A., Tehnologia vopsirii şi imprimarii textilelor Ed. tehnică Bucureşti 1983, 305, p. 39
142. Loughlin M. C., Lowe C.R., *Rev.Prog. Coloration* **18**,16, (1988)
143.. Stedd C.V., *J.Chem. Tech.Biotechnol.* 371, **55**, (1987)

144. Renfrew.A.H.,Taylor J.A., *Rev.Prog.Coloration* 20, 1, 252, (1990)
145. Rattee I.D., *Rev. Prog. Coloration*, **14**, p. 59, (1984)
146. Hahrke M., *Textilveredlung* **21**, p. 285,(1986)
147. Floru L., Langfeld H. W., Tarăbăşanu-Mihăilă C., "Coloranţi Azoici",p. 402, Ed.Tehnică, (1981)
148. Vickerstaff T., *J.Soc.Dyers and Colourists*, **73**, 6, 237, (1957)
149. ***Lungu M.E.***,Raditoiu V.,Raditoiu A.,Alifanti C.,Tarabasanu-Mihaila C.,Lupea A. X., *Rev. Chim.*, **55**, nr.6, 2004, p.397
150. Calin C.- Coloranti reactivi, Industria textila,**12**, **8**, 325, 1961
151. ***Lungu M. E***.-*Analele Universităţii "Aurel Vlaicu"*, Seria Textile, an VIII, vol.7, p. 156, 2002
152 . Lupea A. X., ***Lungu M. E***. – *Chem. Bull. U. P. Timisoara*, **55**, (2004), in press.

ANEXA I

VOPSIREA SUPORTULUI TEXTIL CU COLORANȚII SINTETIZAȚI

VOPSIREA SUPORTULUI TEXTIL CU COLORANTI REACTIVI VINILSULFONICI (I-XIV)



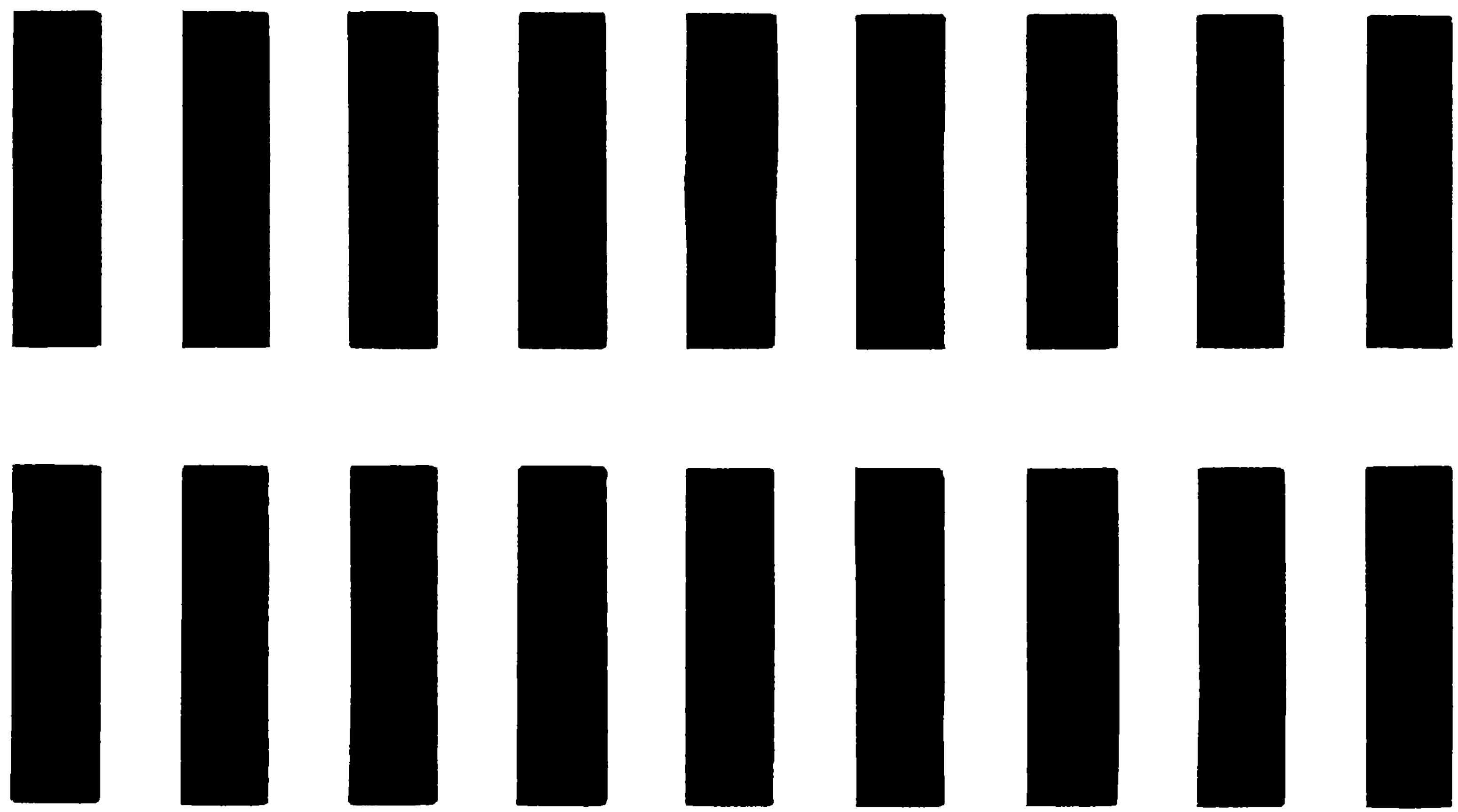
1%

3%

VOPSIREA SUPORTULUI TEXTIL CU COLORANTI REACTIVI MONOCLORTRIAZINICI (XV-XXIII)

1%

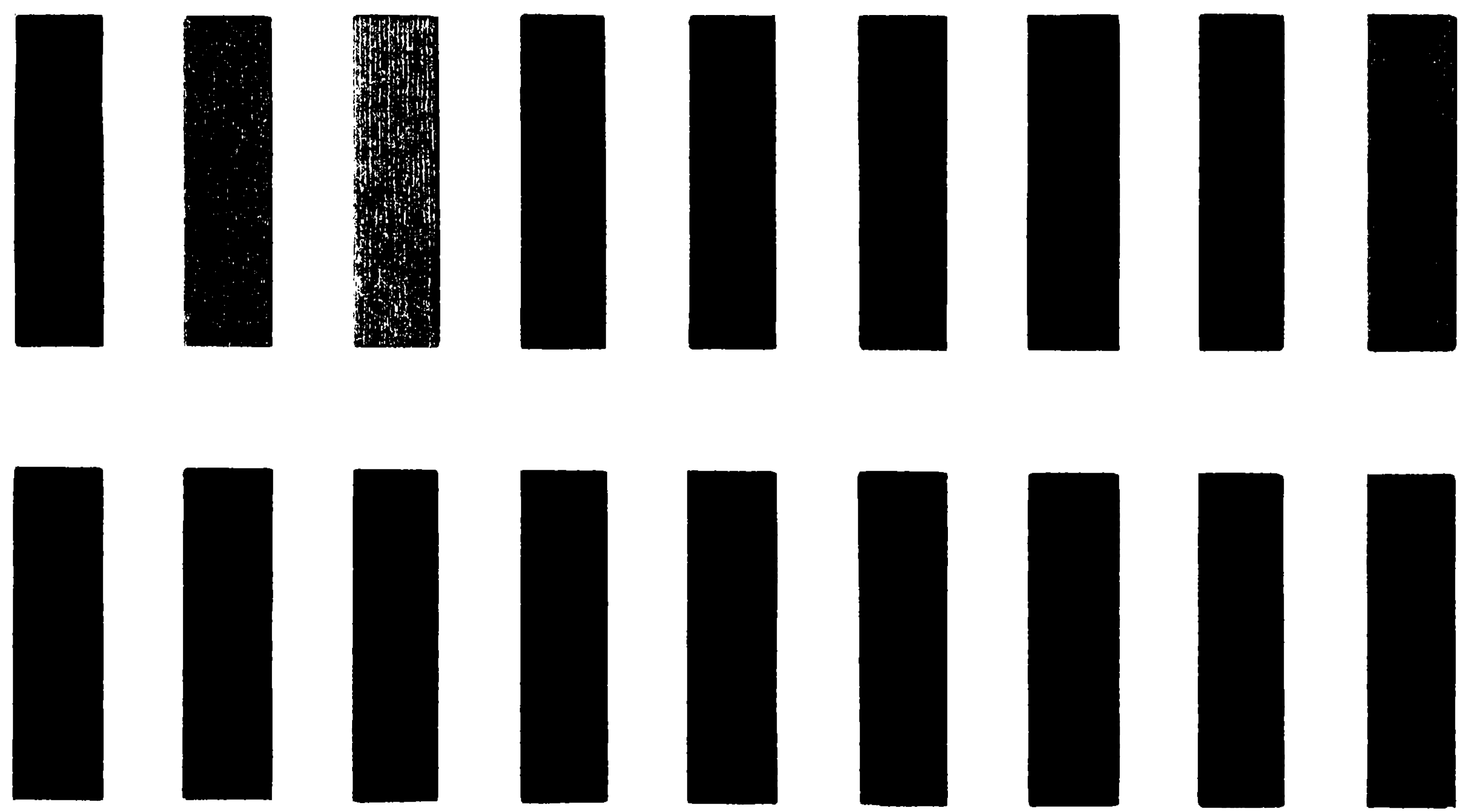
3%



VOPSIREA SUPORTULUI TEXTIL CU COLORANTI REACTIVI HETEROFUNCTIONALI (XXIV-XXXII)

1%

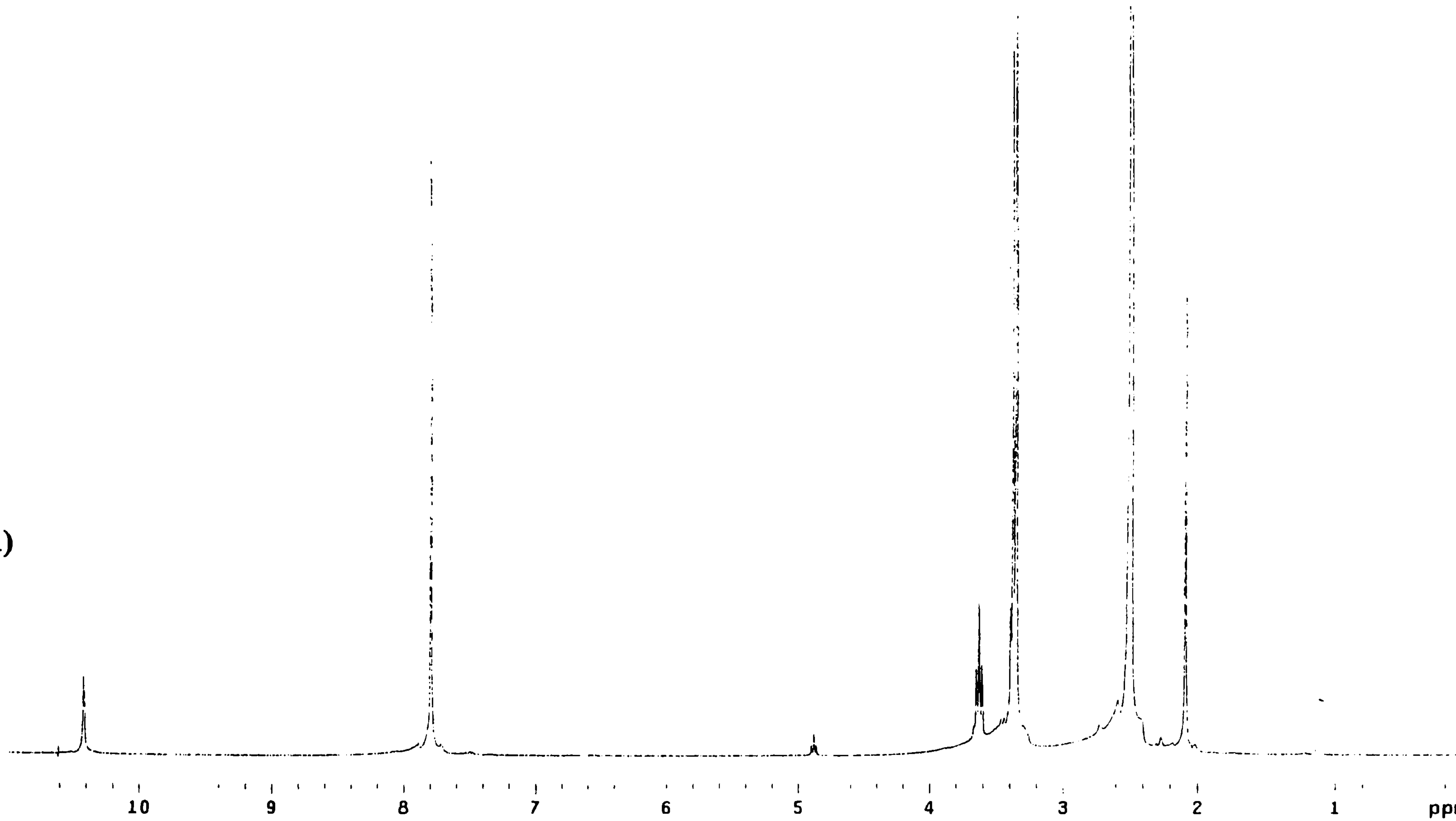
3%



ANEXA II

SPECTRELE ^{1}H-RMN ALE INTERMEDIARILOR (1-4) ŞI COLORANŢILOR SINTETIZAŢI (I-XXXII)

(1)



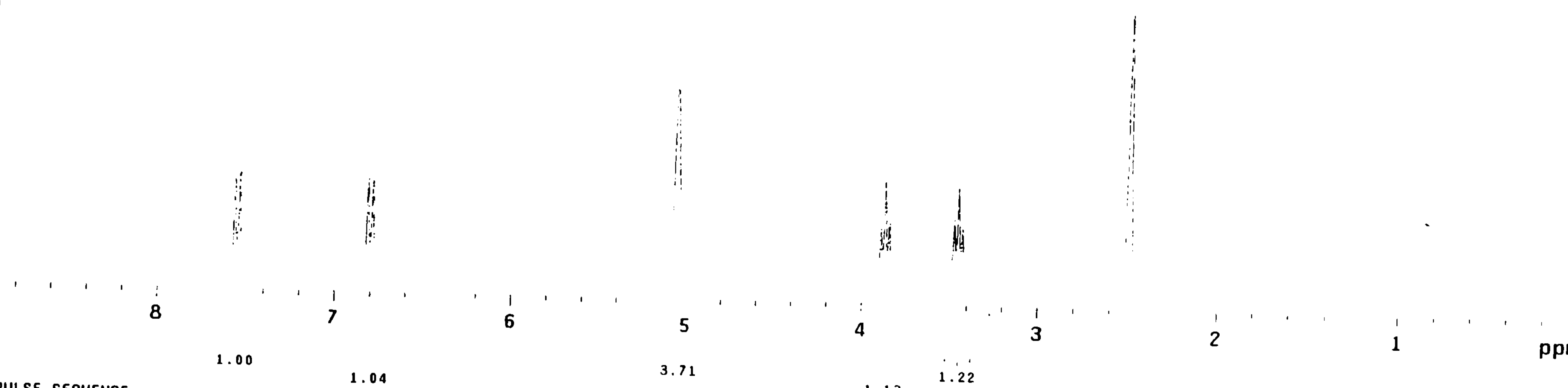
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
112 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 4 minutes

STANDARD 1H
1
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(2)



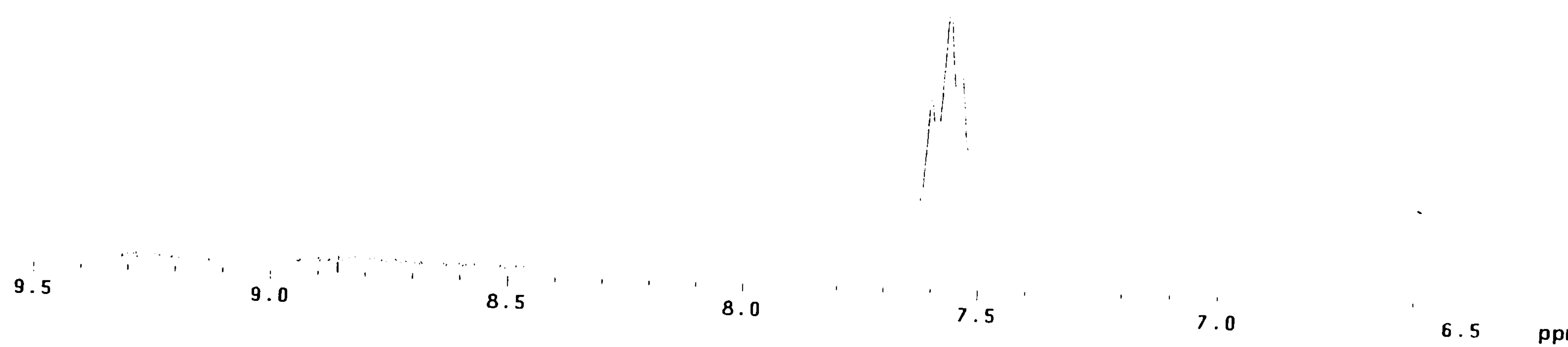
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
66 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 2 minutes

STANDARD 1H
2
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(3)



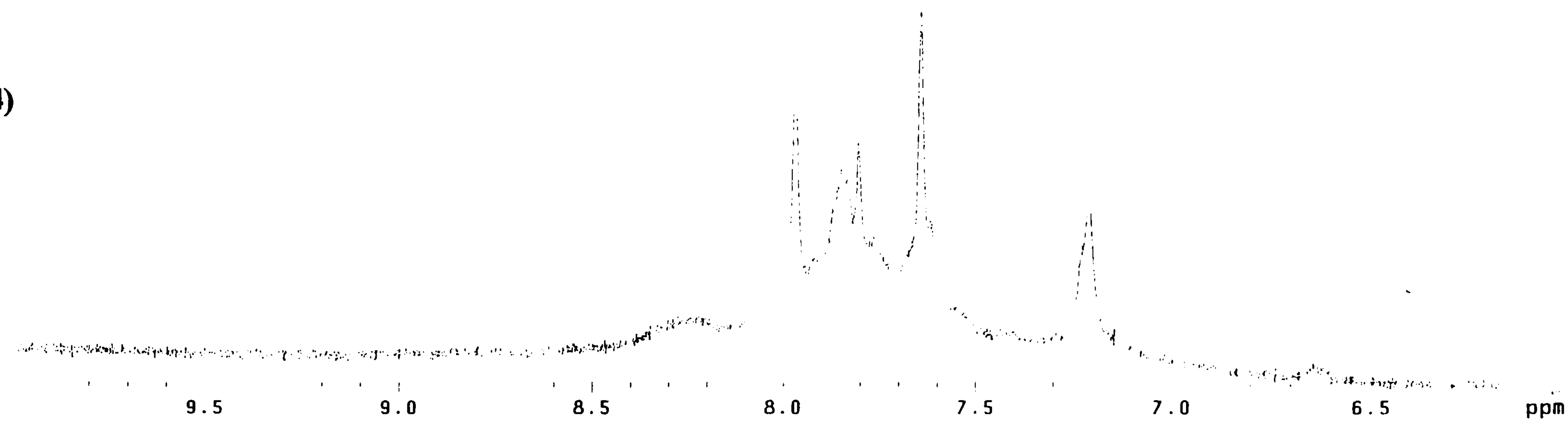
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
256 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 10 minutes

STANDARD 1H
3
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(4)



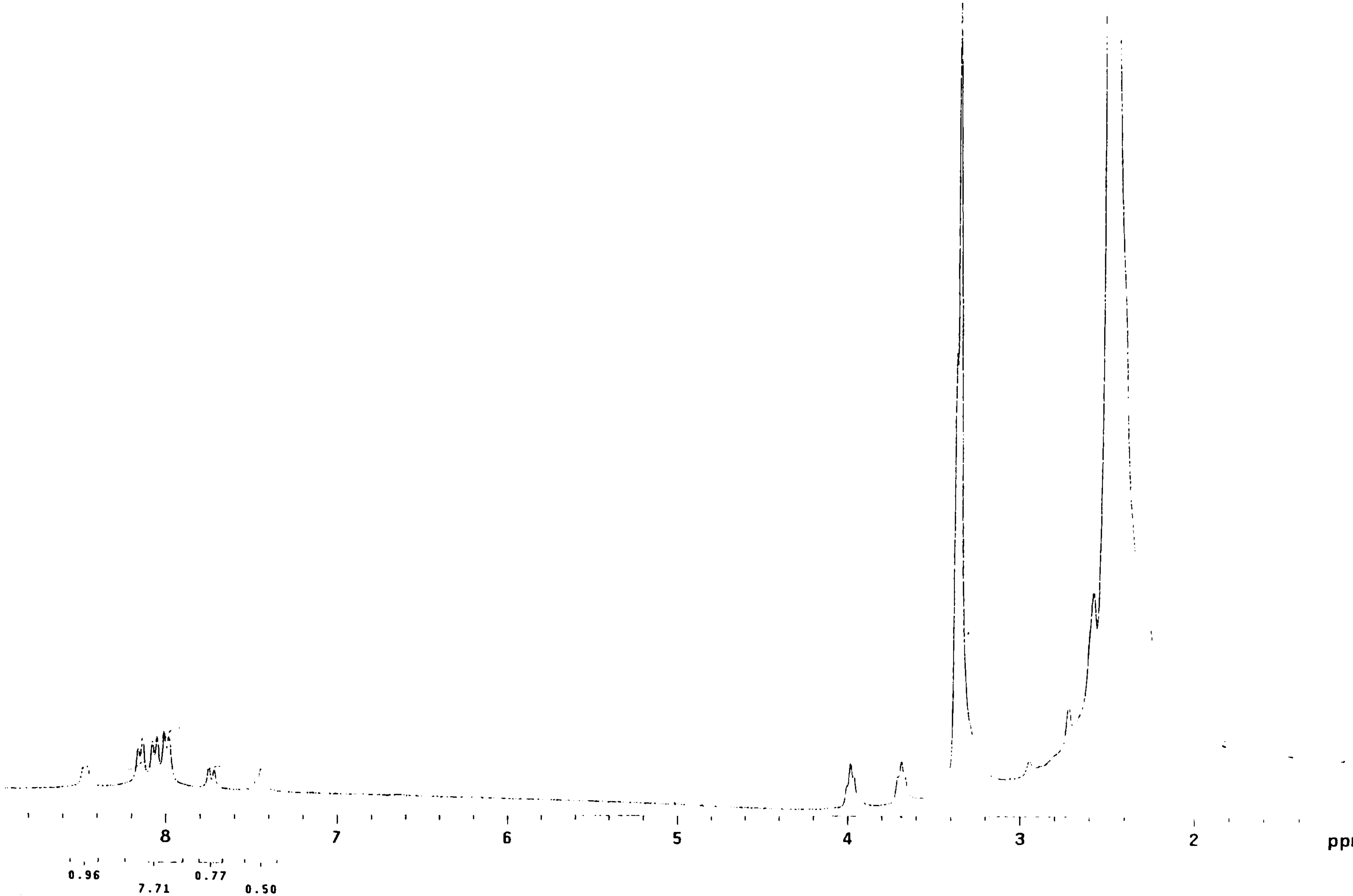
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
256 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 10 minutes

STANDARD 1H
4
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(I)



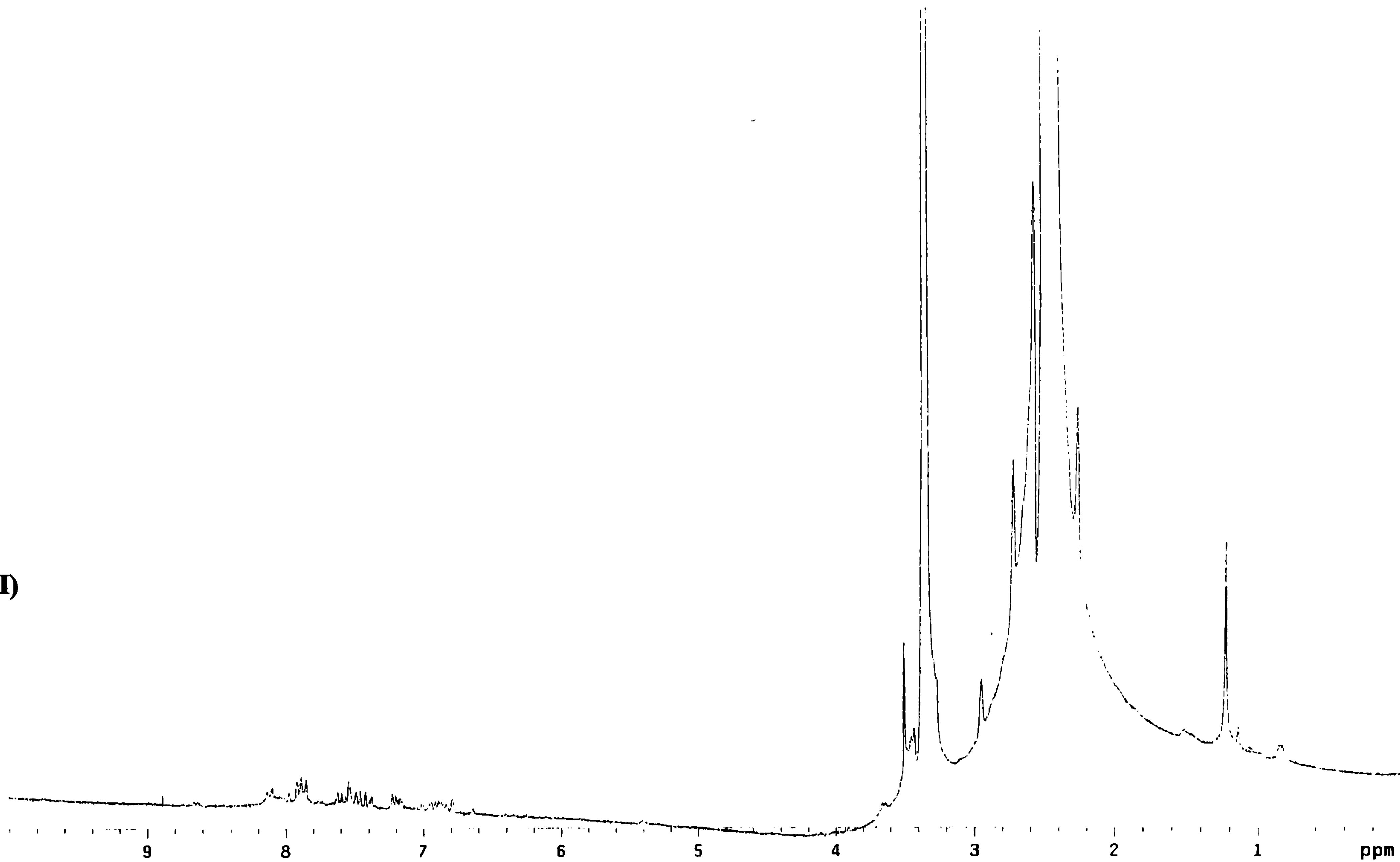
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
1
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(II)



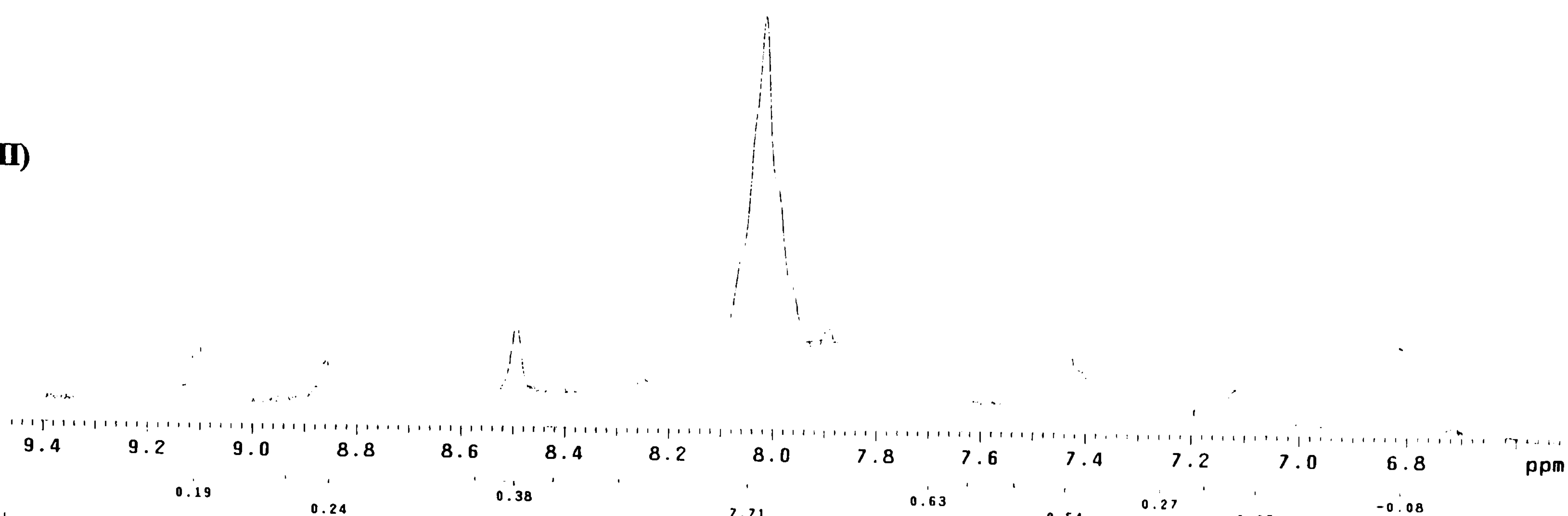
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
2
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(III)



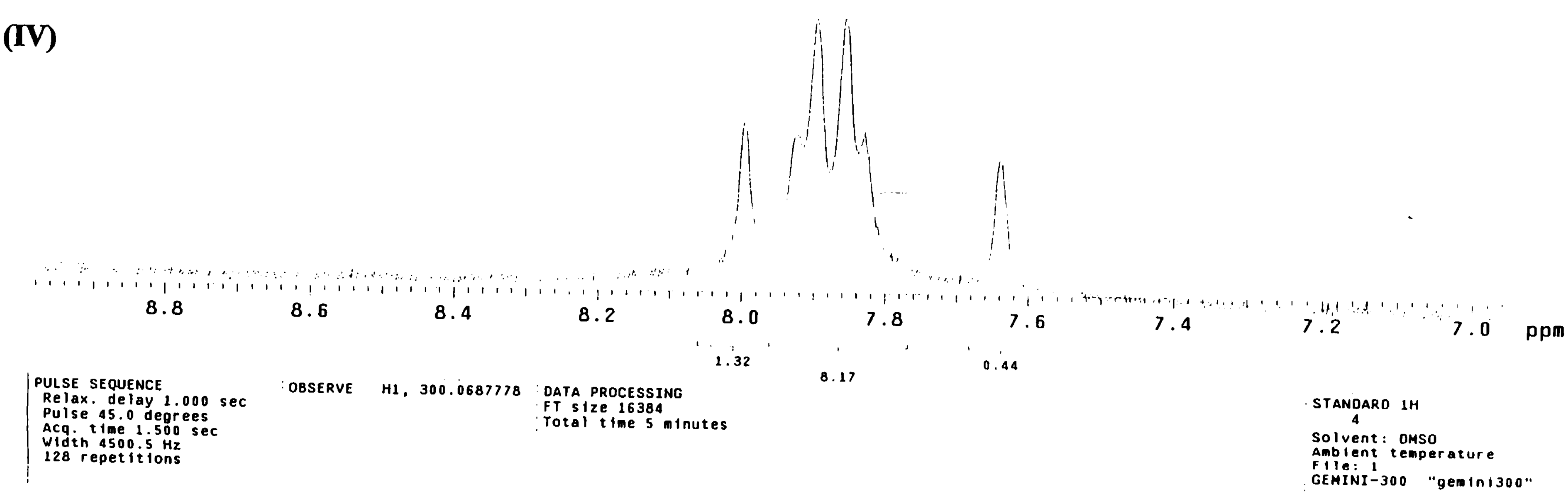
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

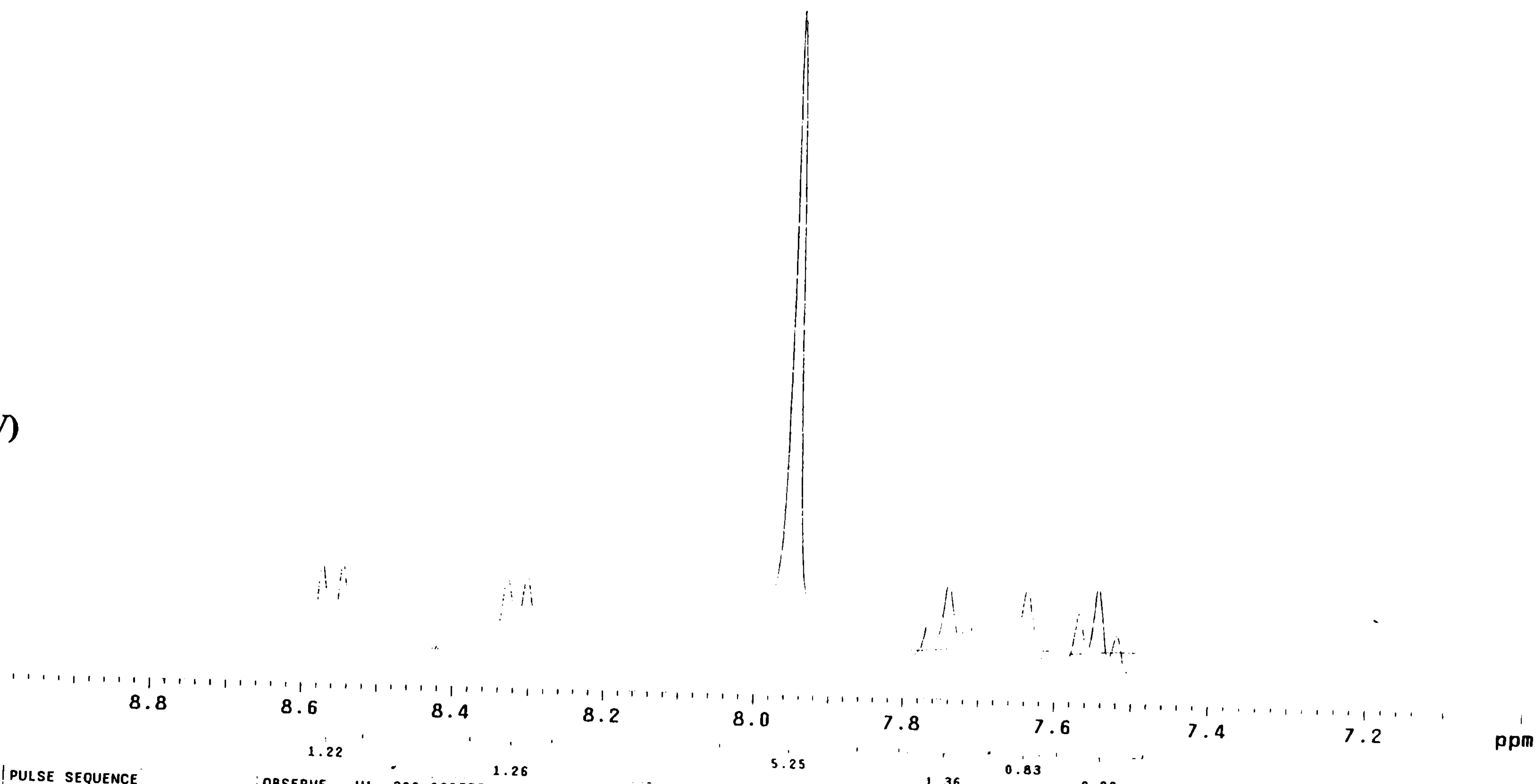
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
3
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(IV)


8.8
8.6
8.4
8.2
8.0
7.8
7.6
7.4
7.2
7.0
ppm
1.32
8.17
0.44
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions
OBSERVE H1, 300.0687778
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes
STANDARD 1H
4
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(V)



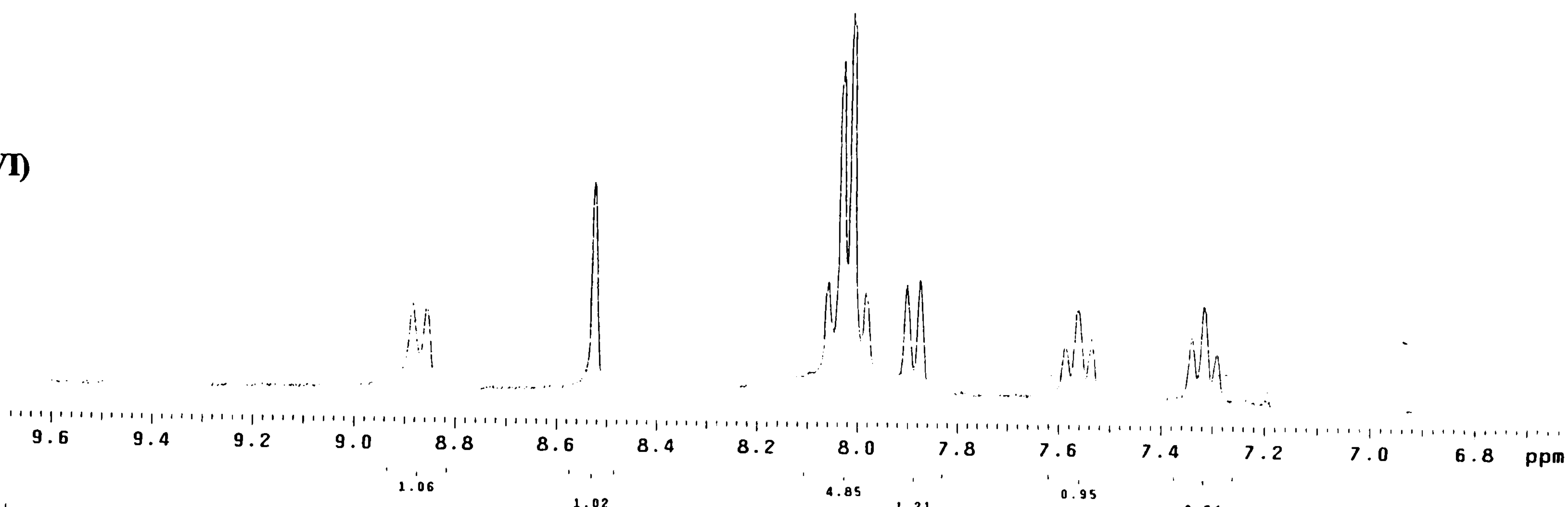
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
5
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(VI)



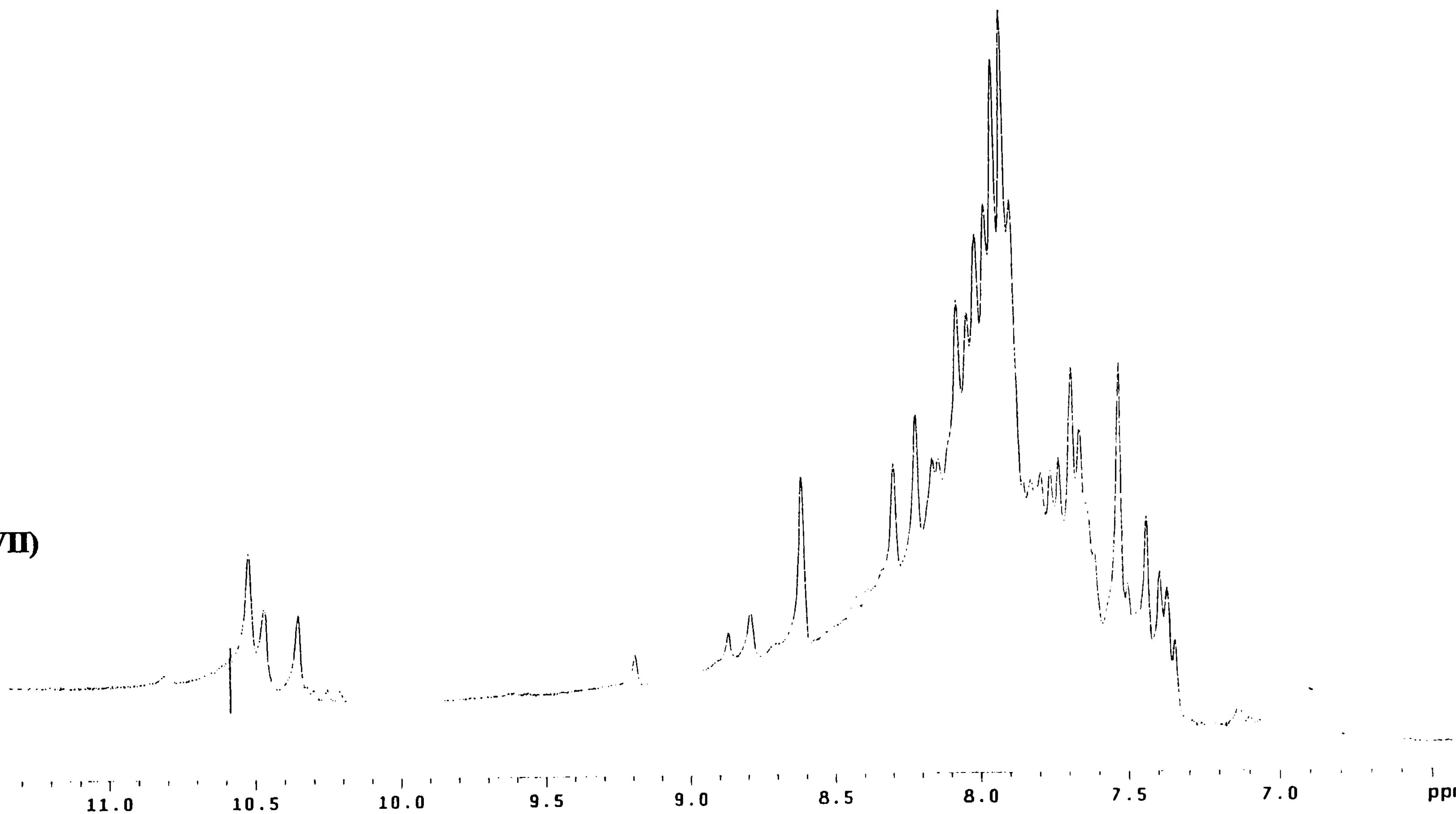
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
6
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(VII)



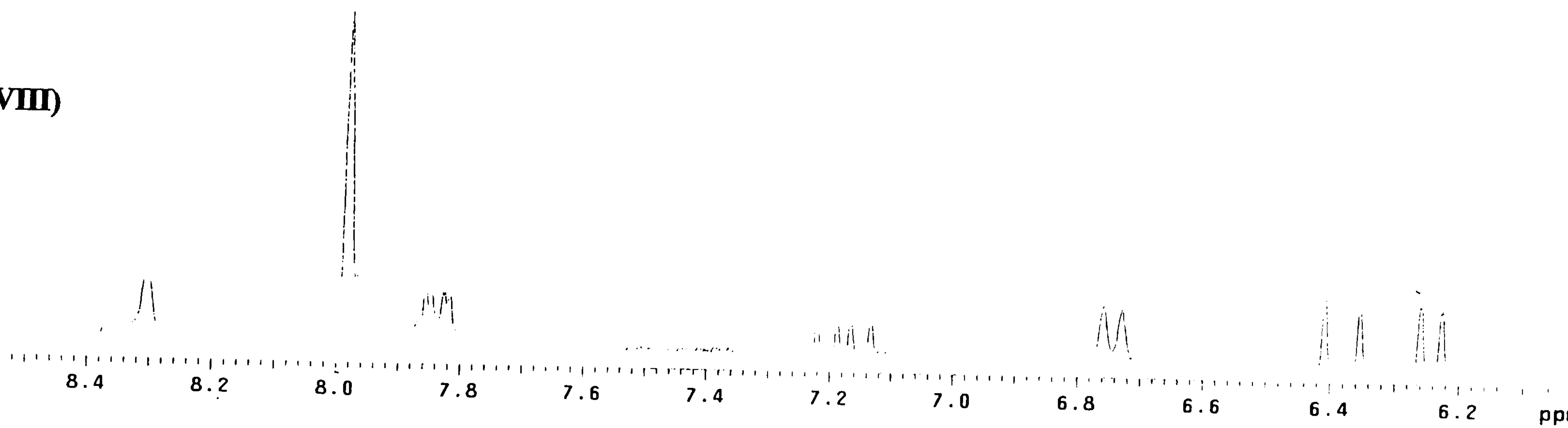
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
7
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(VIII)



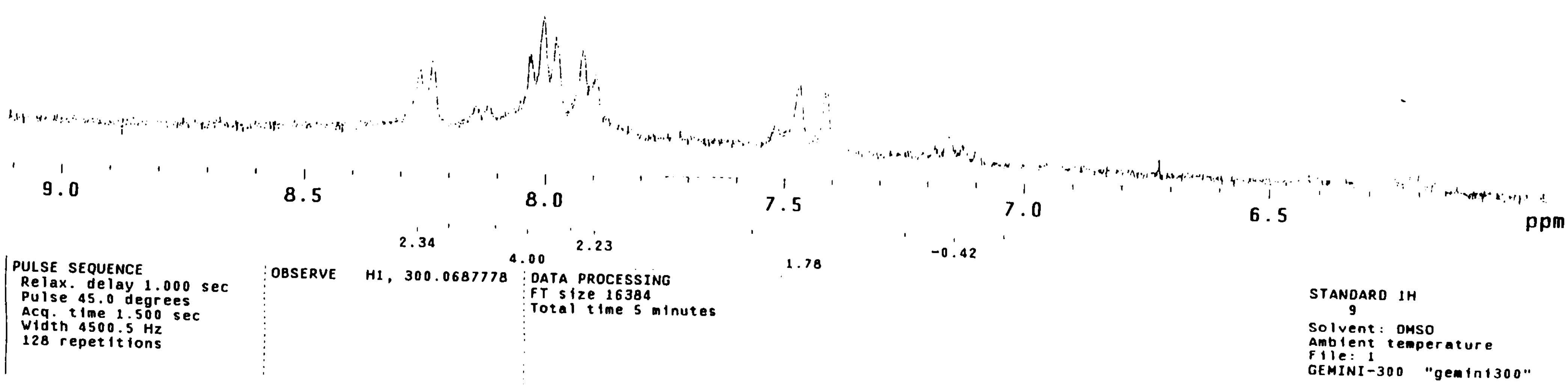
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

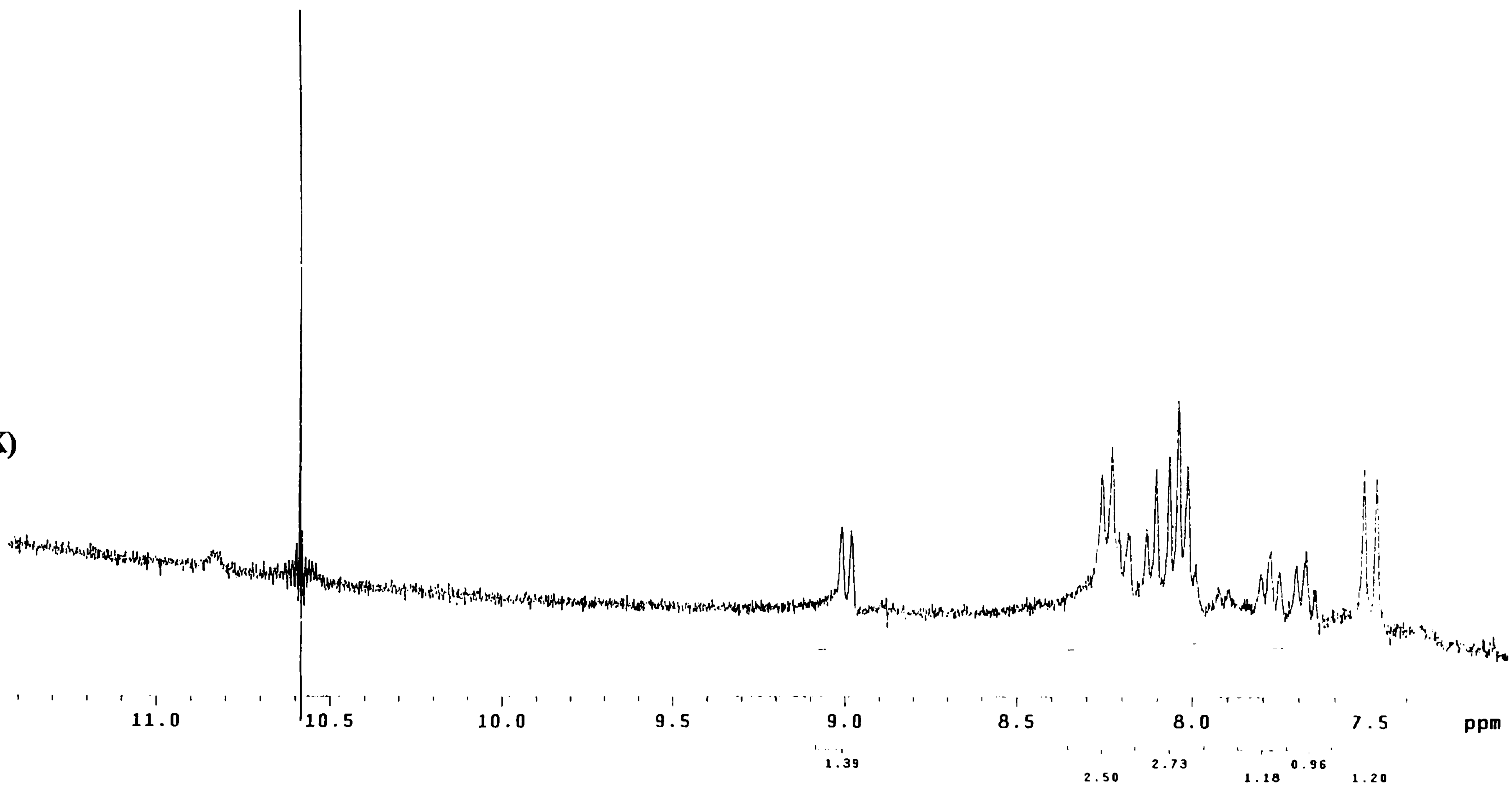
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
8
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(IX)


9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
ppm
2.34
4.00
2.23
1.78
-0.42
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions
OBSERVE H1, 300.0687778
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes
STANDARD 1H
9
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(X)



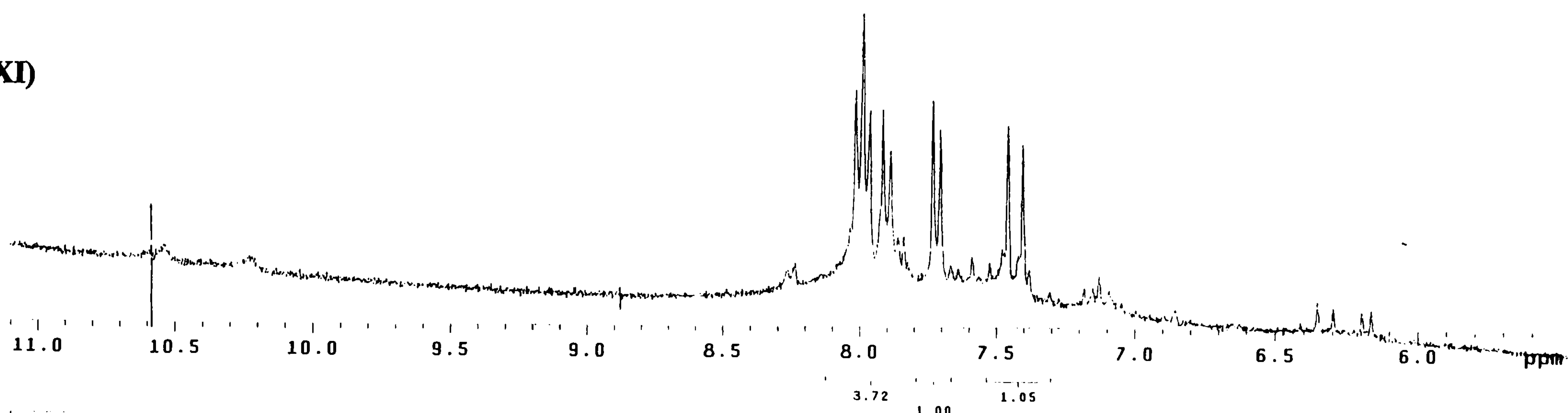
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
10
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XI)



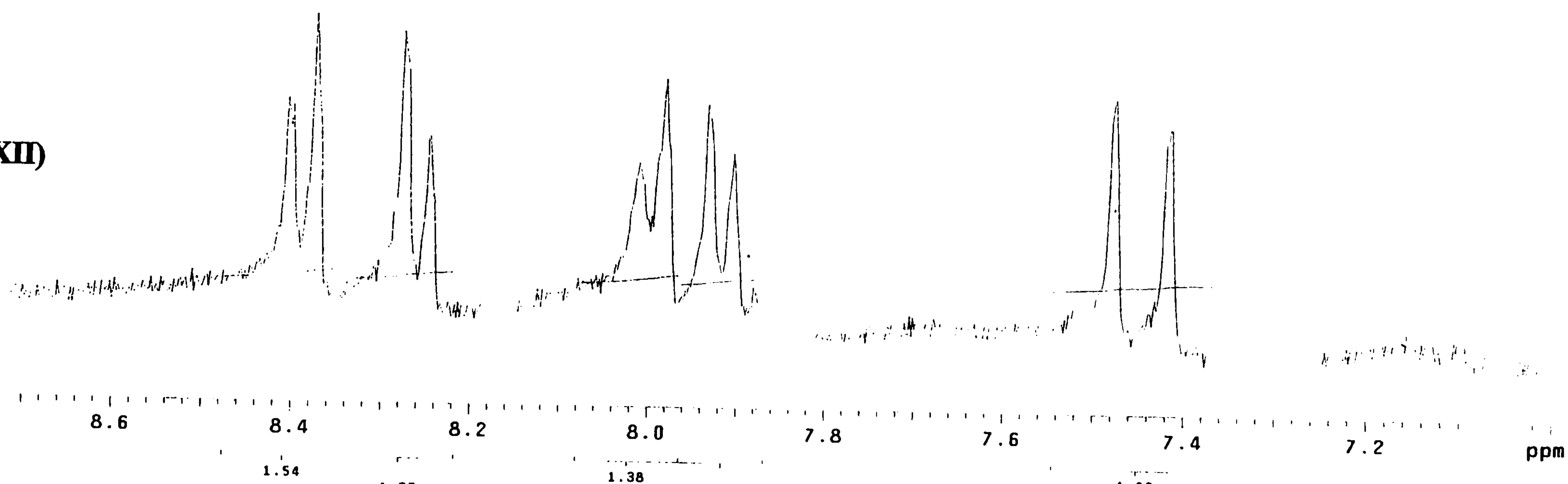
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
11
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XII)



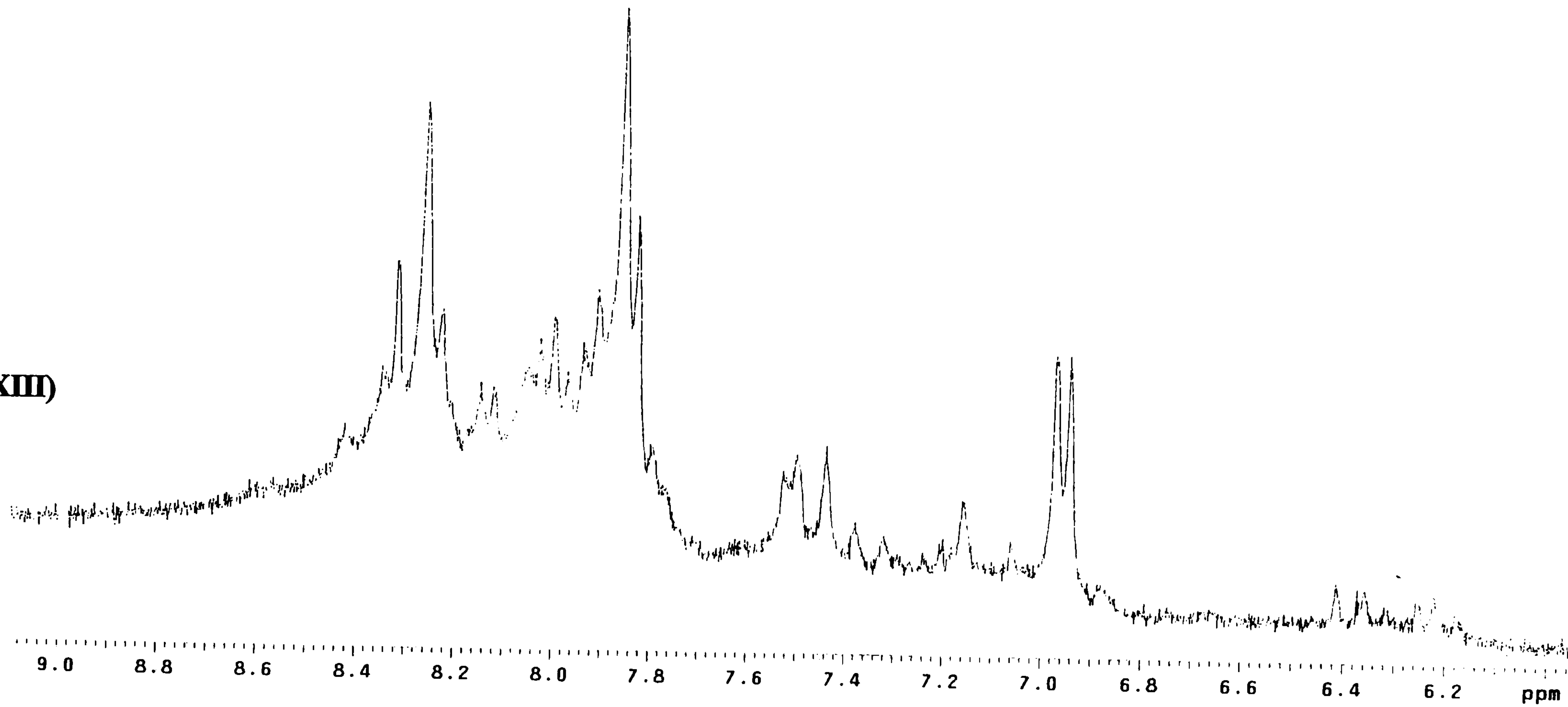
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
80 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 3 minutes

STANDARD 1H
12
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XIII)



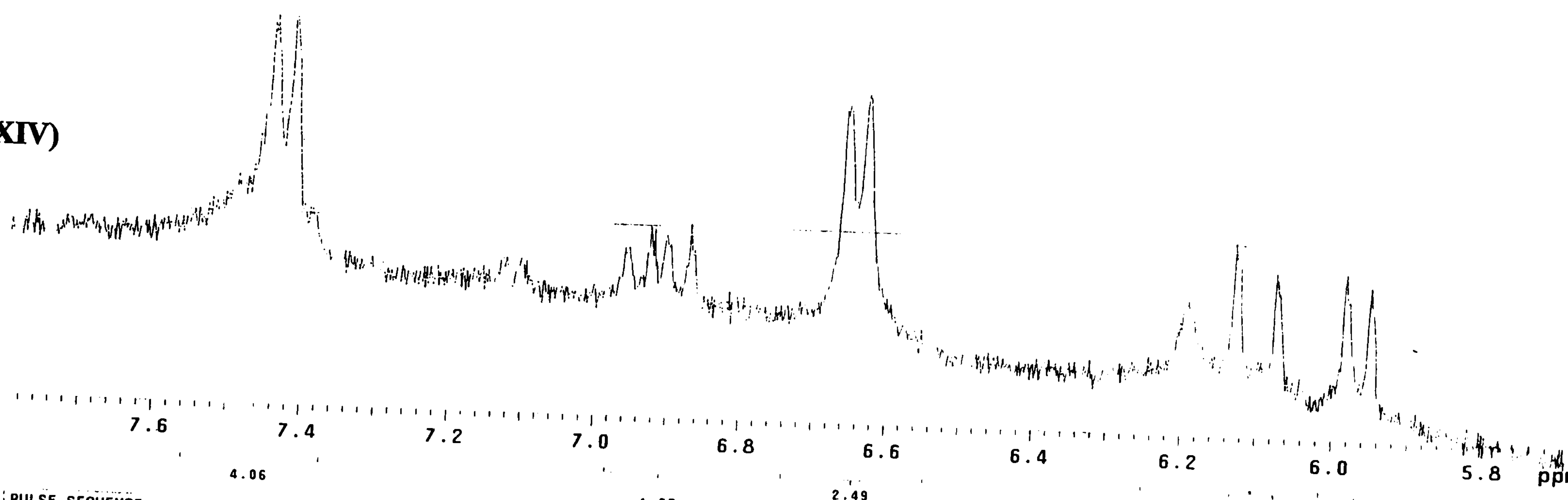
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
13
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XIV)



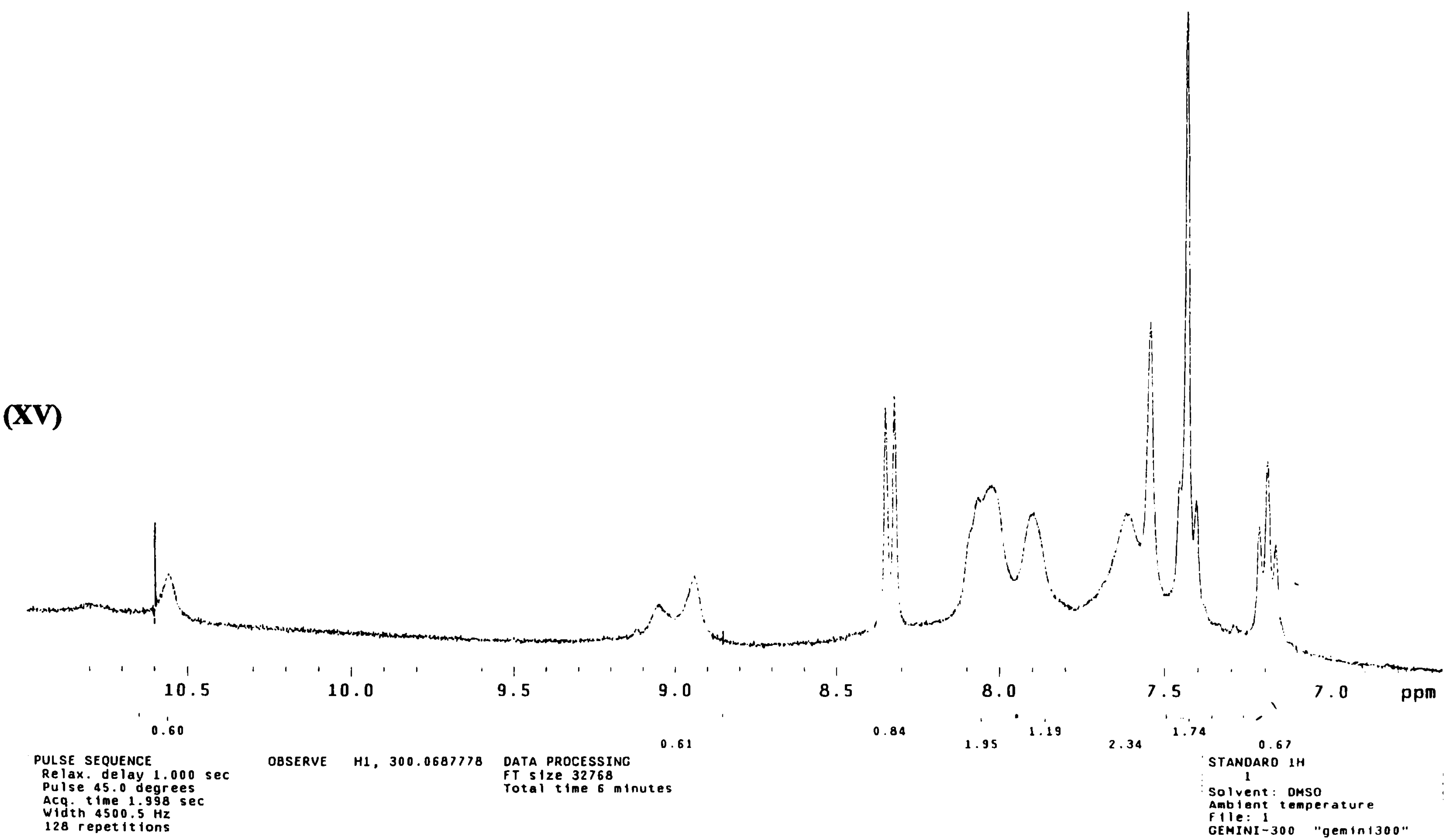
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

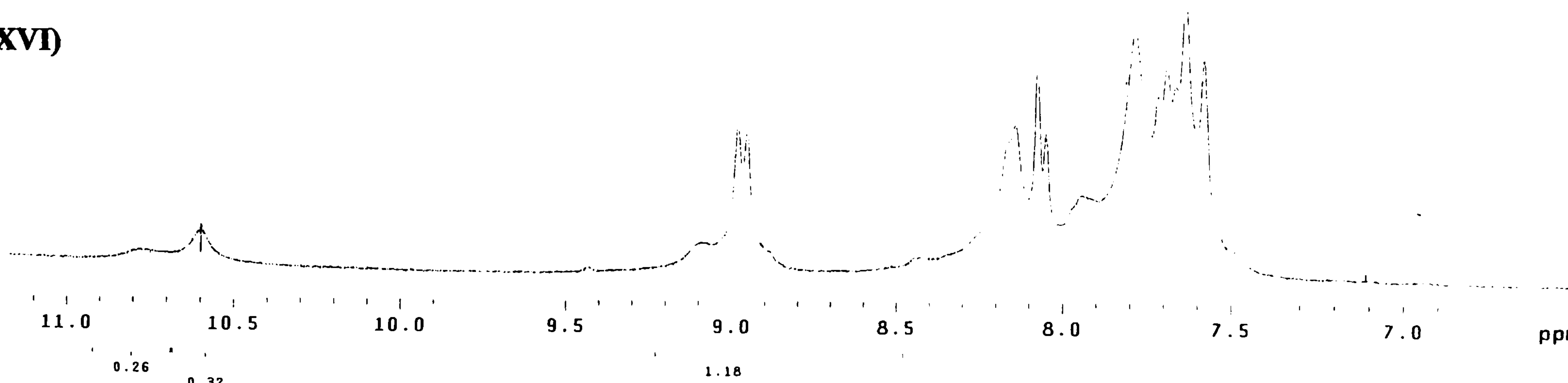
DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
14
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XV)


10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
ppm
0.60
0.61
0.84
1.95
1.19
2.34
1.74
0.67
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions
OBSERVE H1, 300.0687778
DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes
STANDARD 1H
1
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XVI)



PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

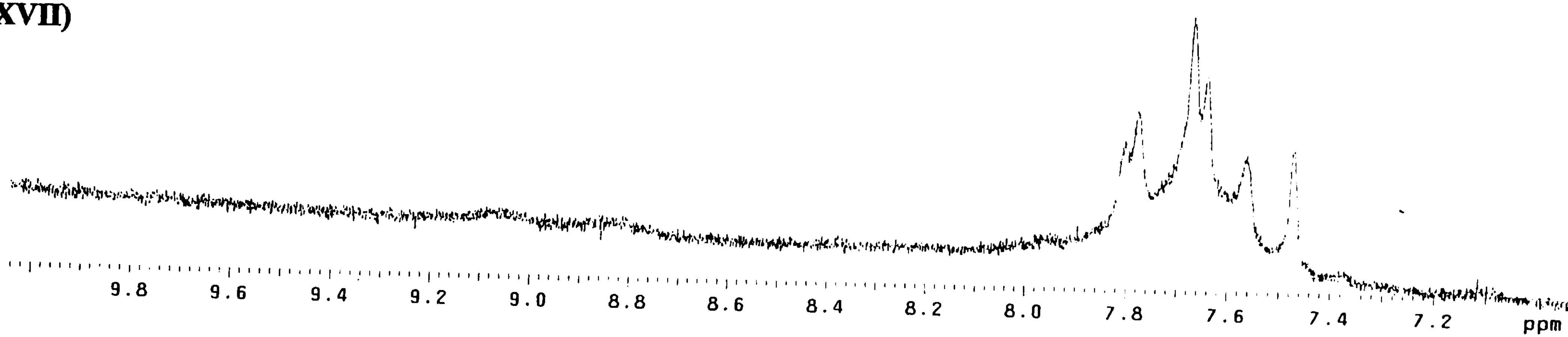
OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes

STANDARD 1H
2
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

BUPT

(XVII)



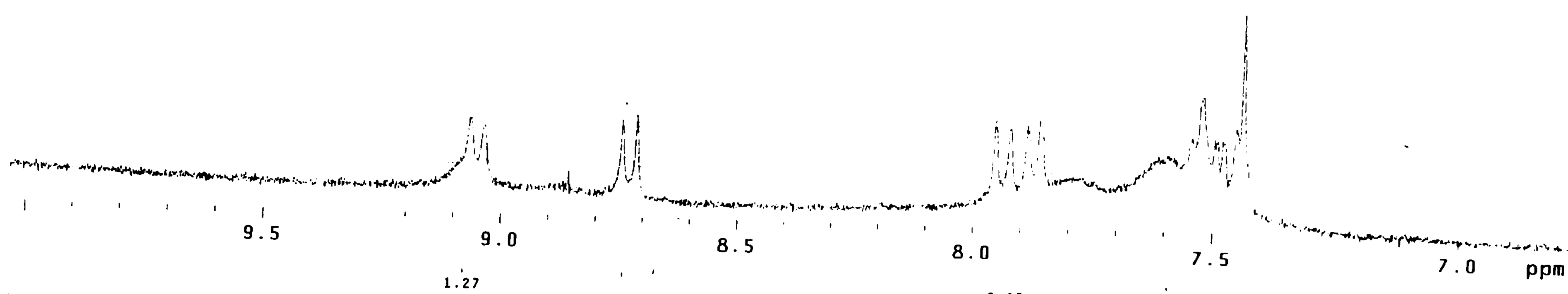
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes

STANDARD 1H
3
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XVIII)



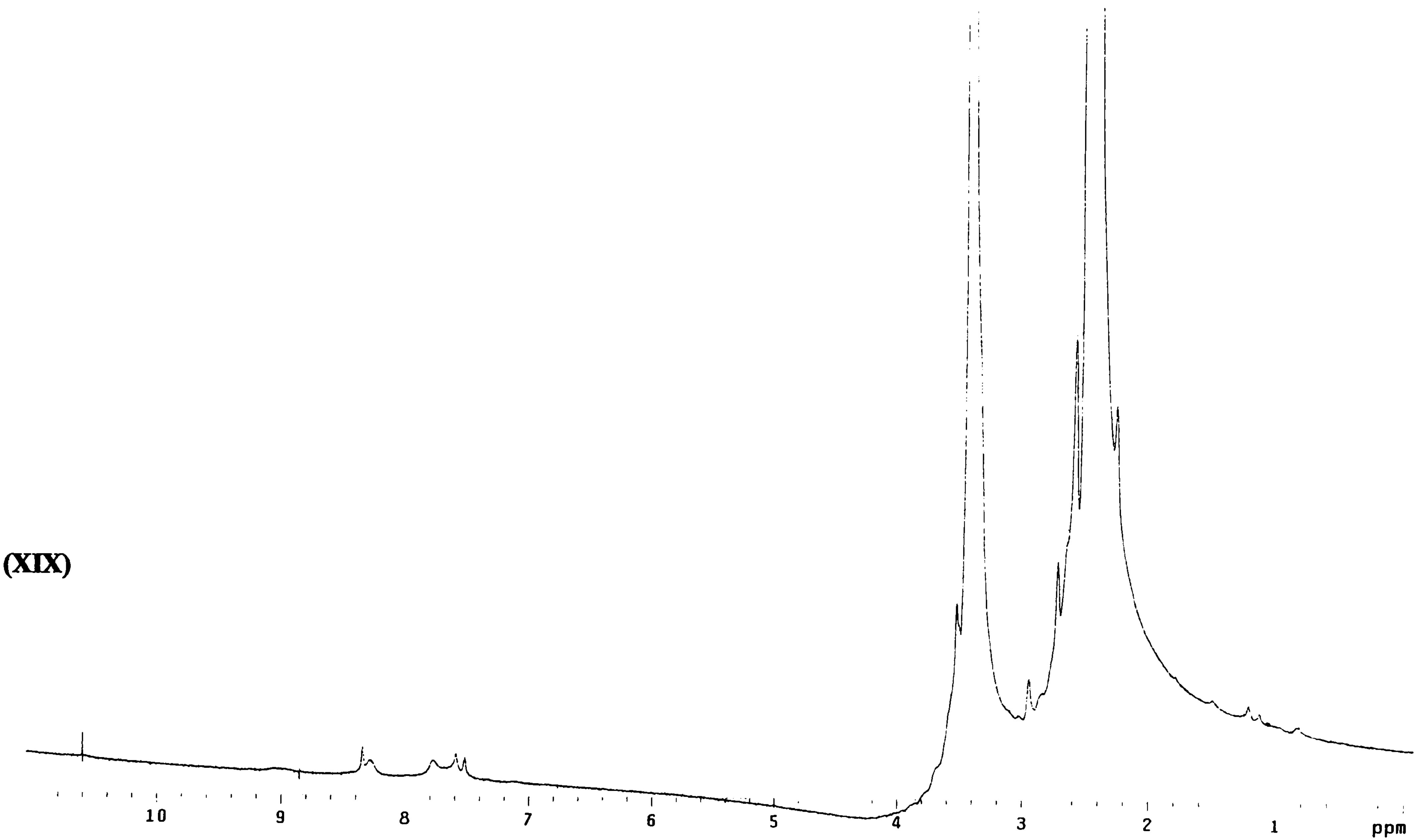
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes

STANDARD 1H
4
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XIX)



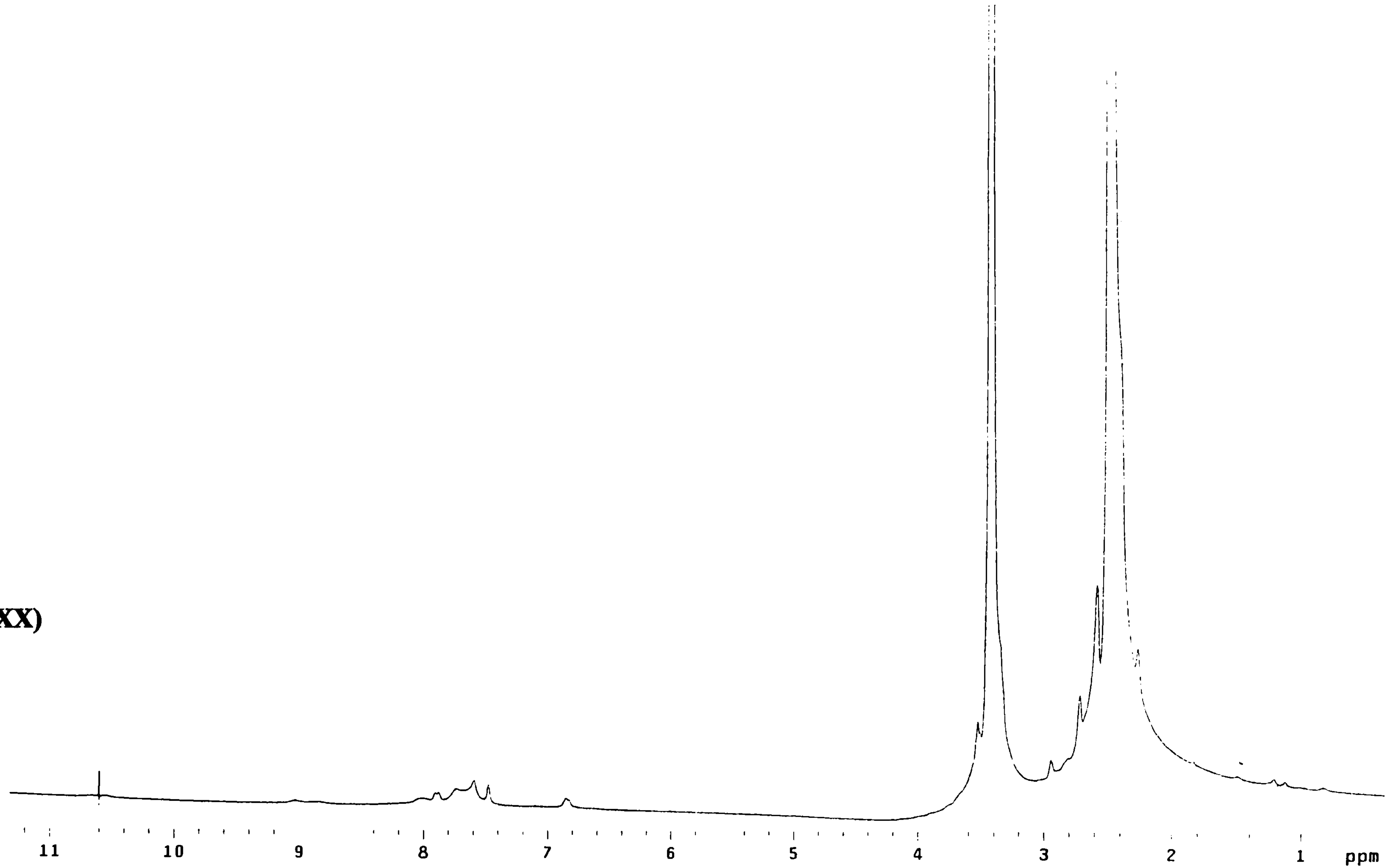
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes

STANDARD 1H
5
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XX)



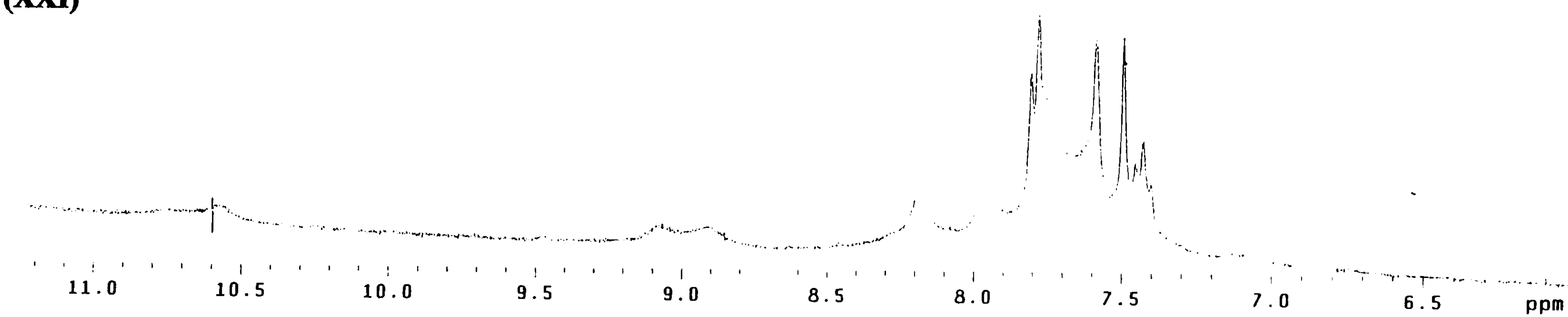
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes

STANDARD 1H
6
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXI)



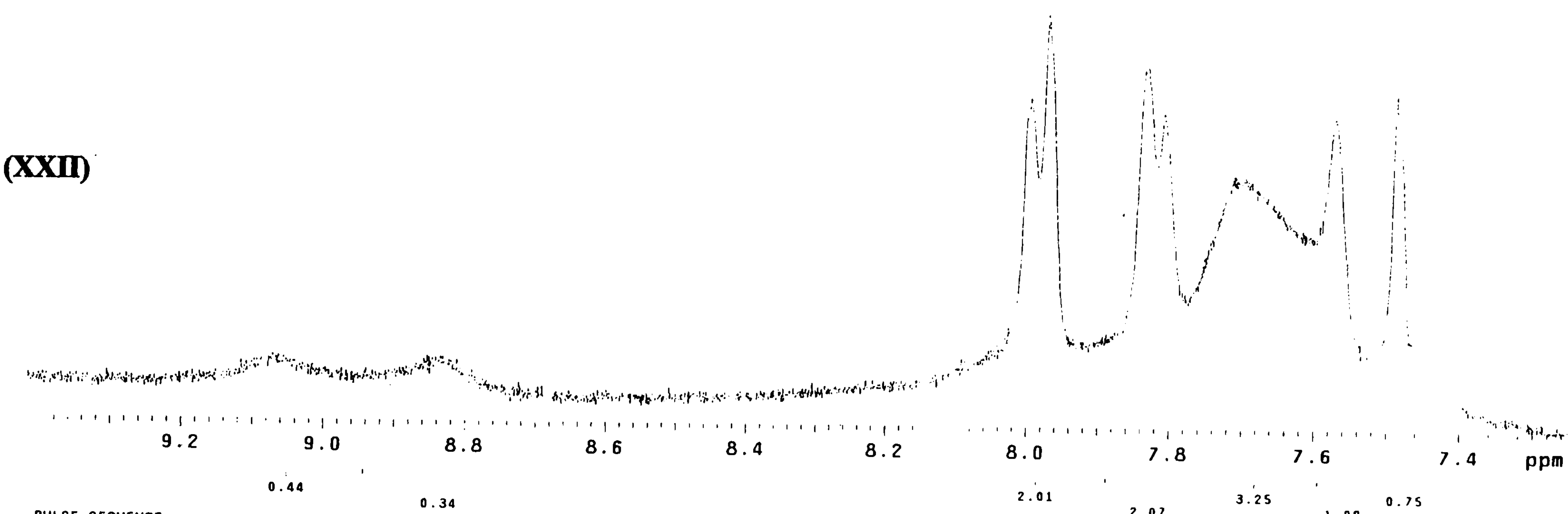
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
7
pr. conc.
Solvent: DMSO
Ambient temperature
GEMINI-300 "gemini300"

(XXII)



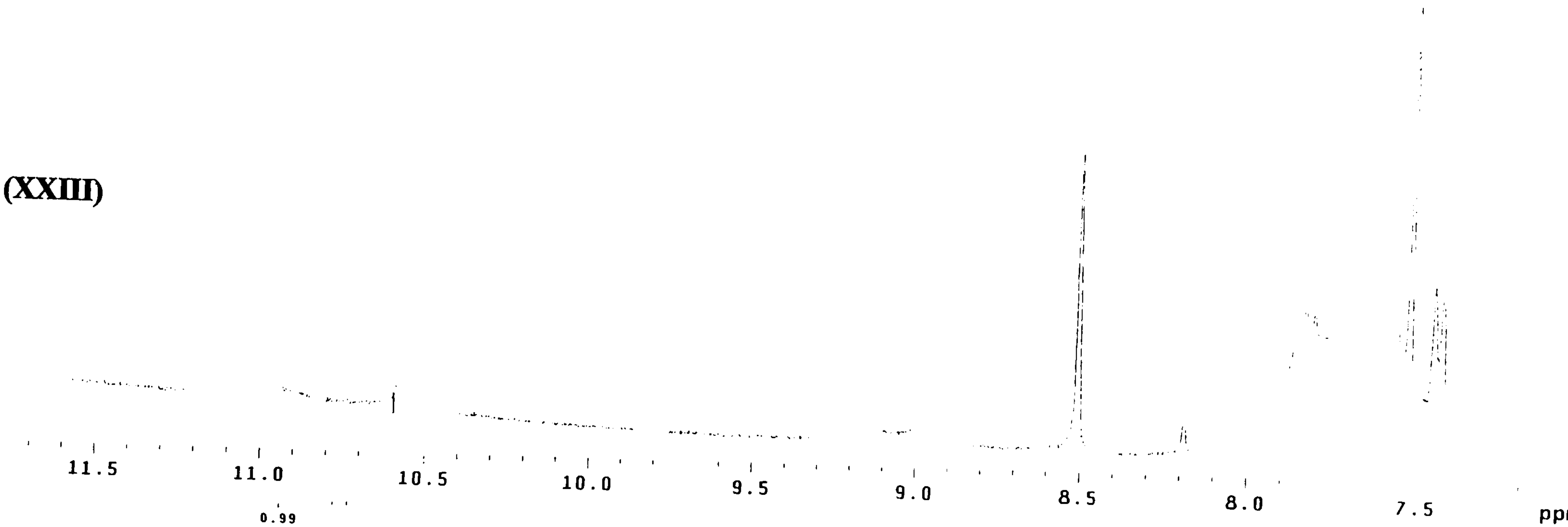
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.998 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 32768
Total time 6 minutes

STANDARD 1H
8
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXIII)



PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

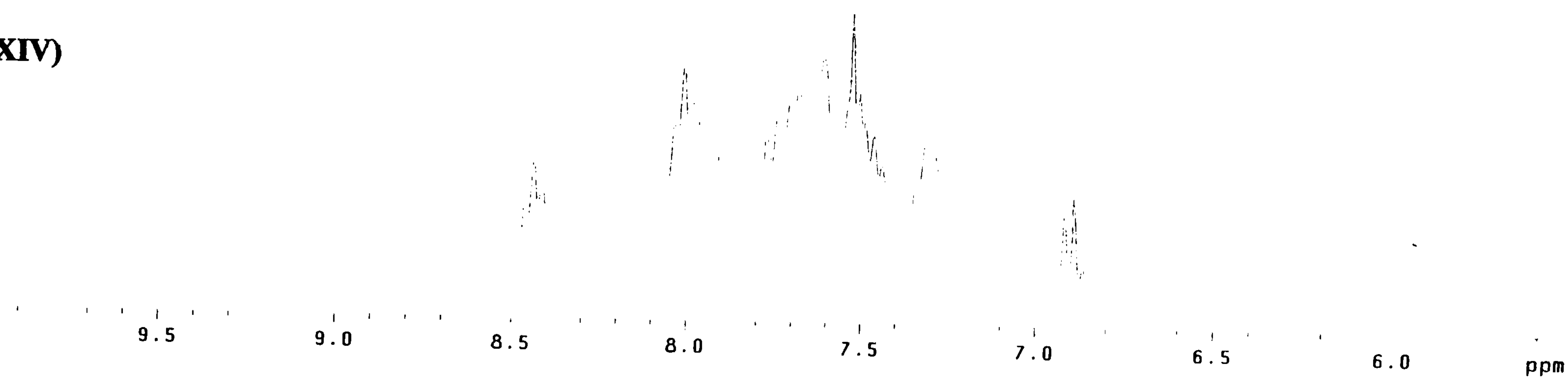
OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

7.50
STANDARD 1H
9

Solvent: DMSO
Ambient temperature
GEMINI-300 "gemini300"

(XXIV)



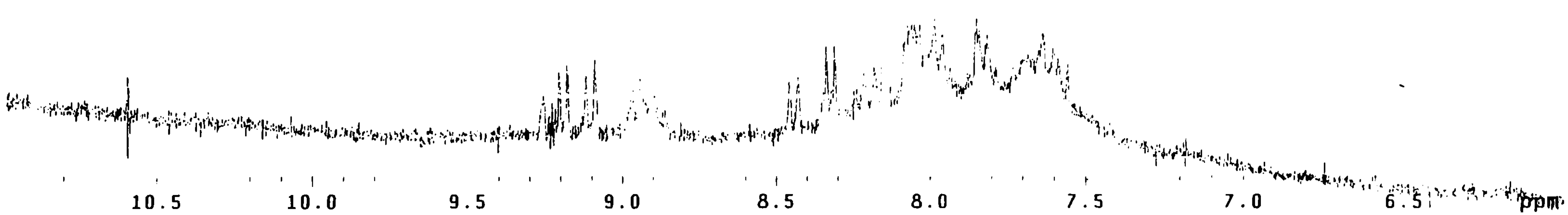
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
944 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 39 minutes

STANDARD 1H
1
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXV)



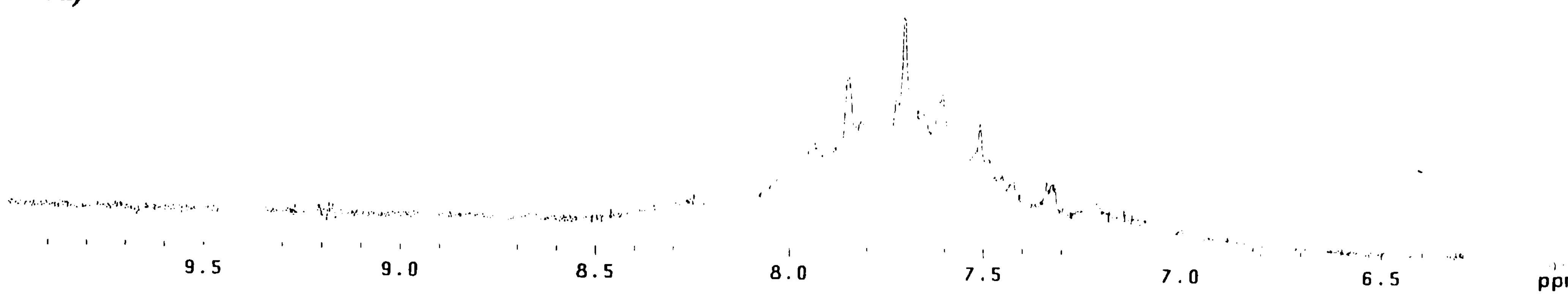
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
832 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 34 minutes

STANDARD 1H
2
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXVI)



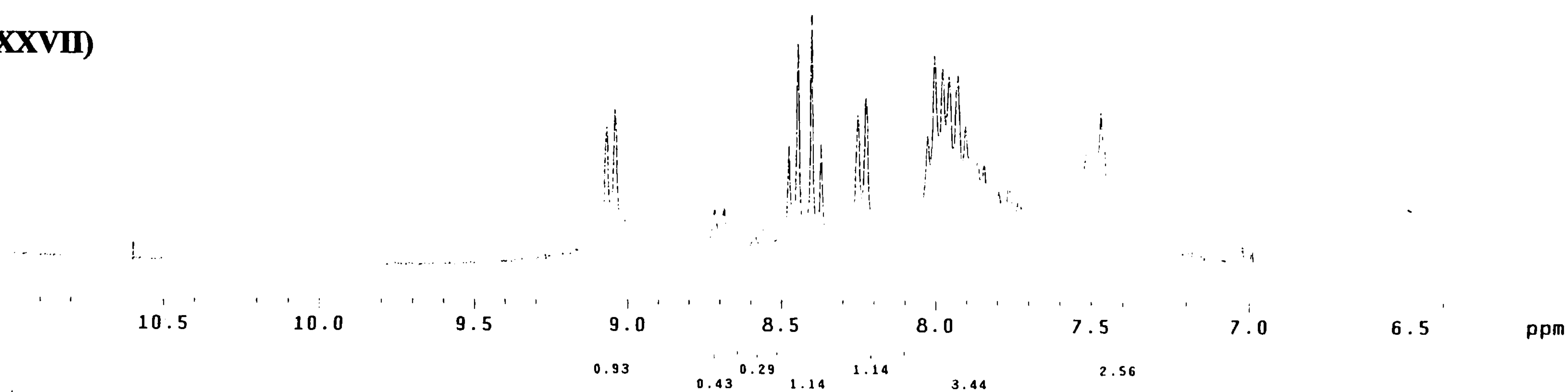
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
1021 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 42 minutes

STANDARD 1H
3
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXVII)



PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
847 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 35 minutes

STANDARD 1H
4_negru
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXVIII)

10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 ppm

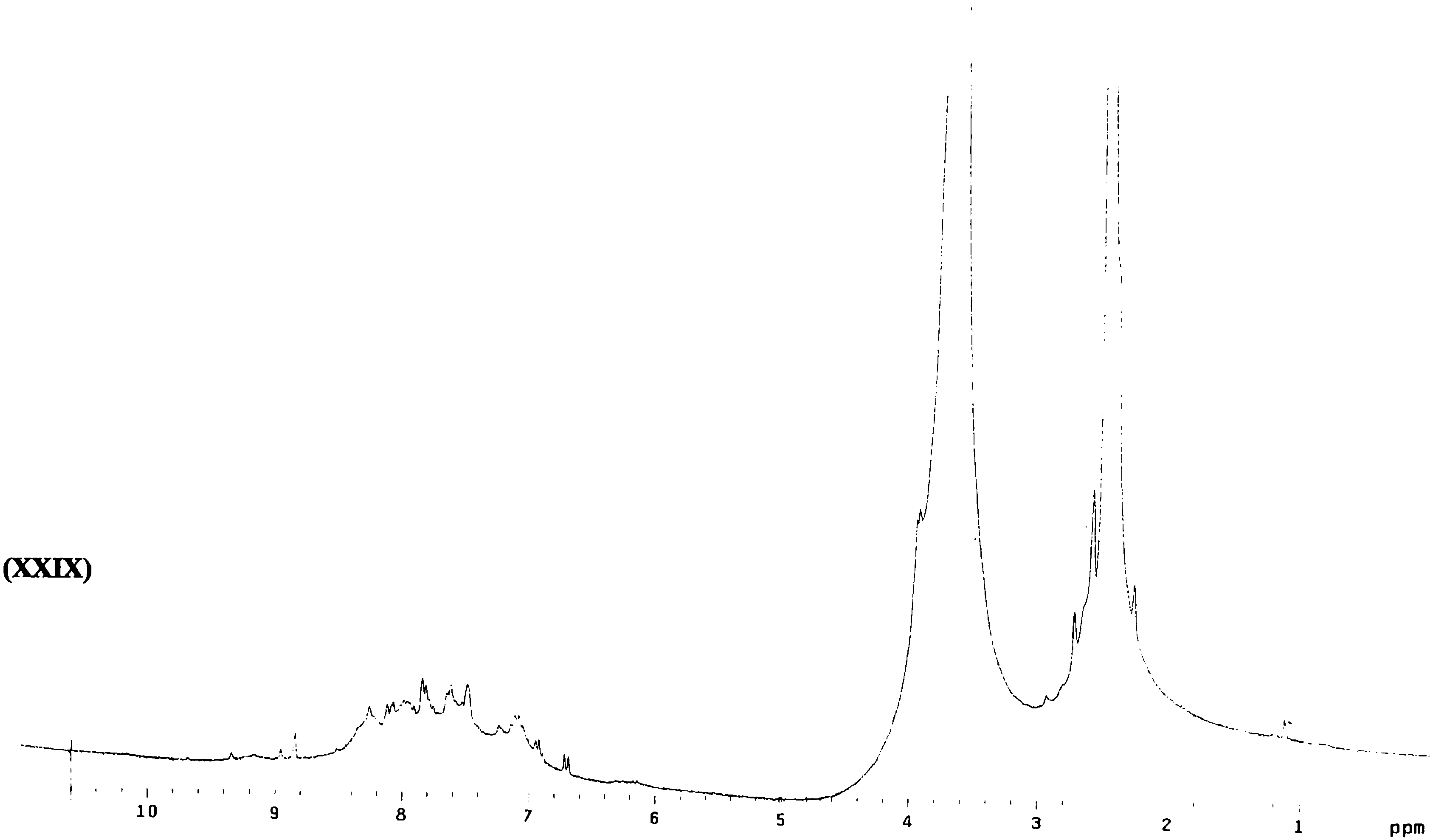
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
459 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 19 minutes

STANDARD 1H
5
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXIX)



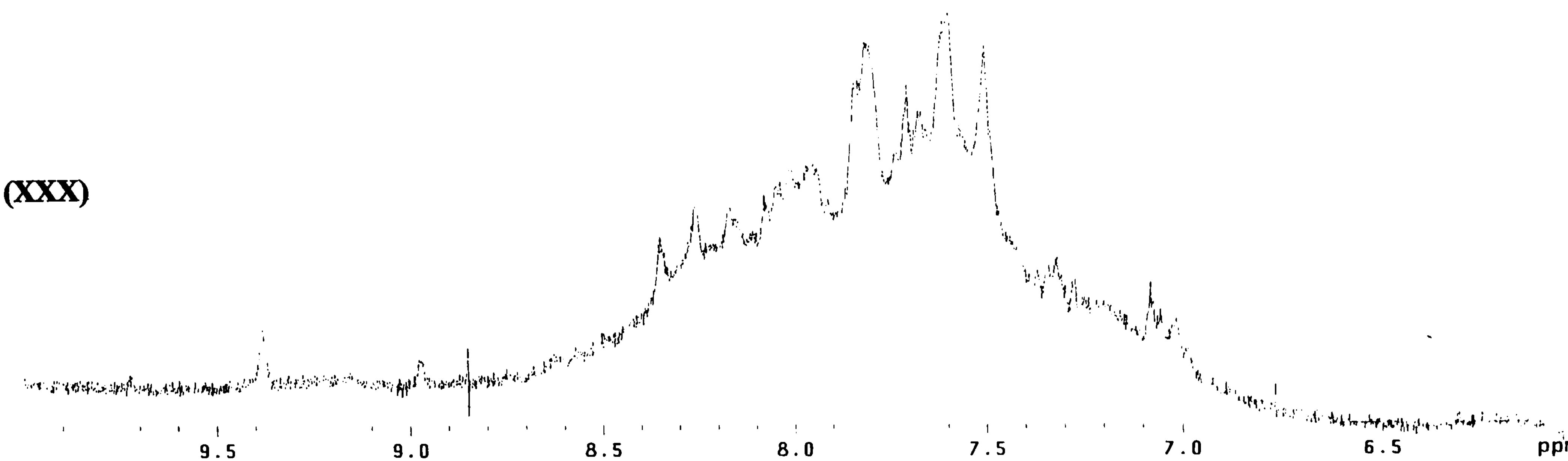
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
224 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 9 minutes

STANDARD 1H
6
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXX)



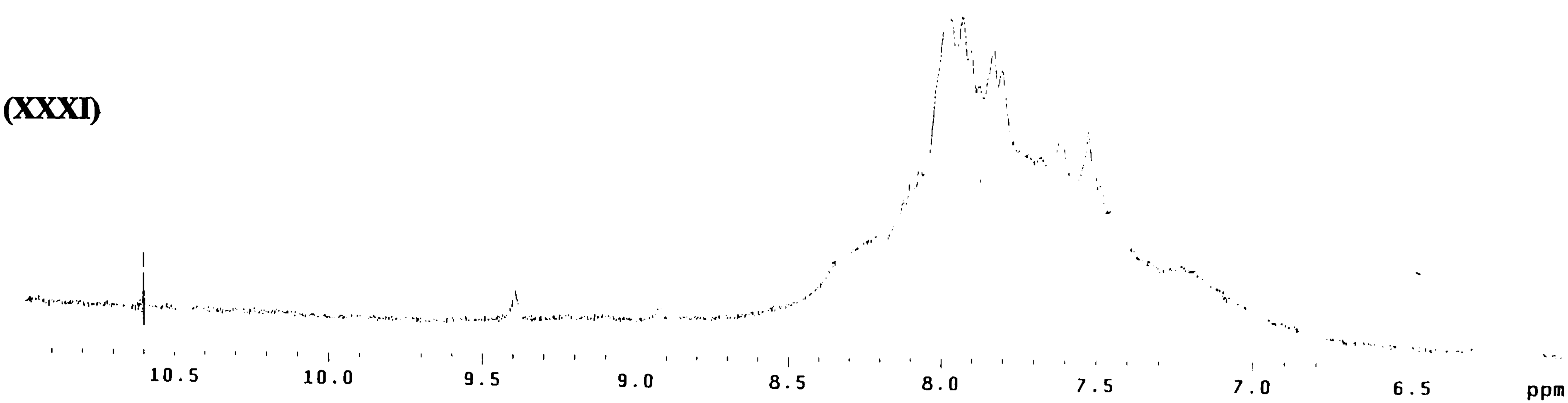
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
192 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 8 minutes

STANDARD 1H
7
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXXI)



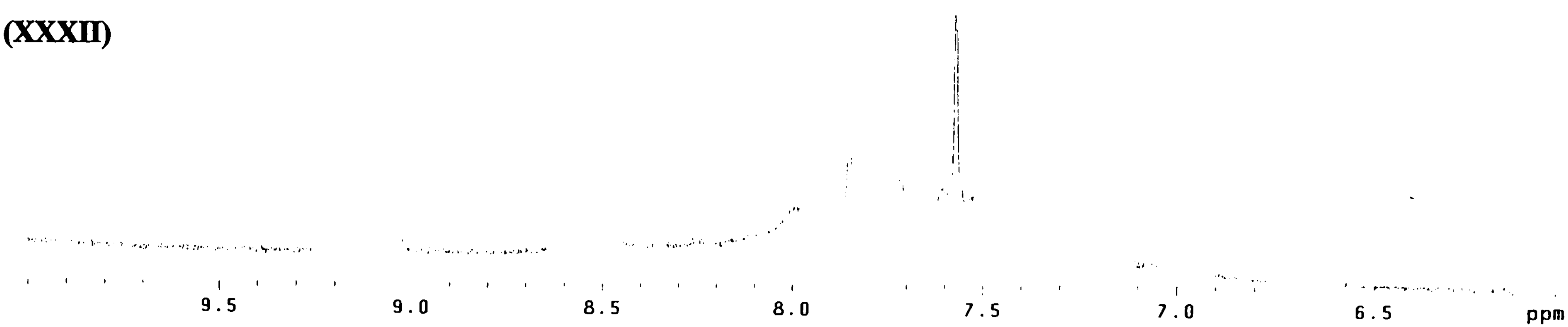
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
128 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 5 minutes

STANDARD 1H
8
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"

(XXXII)



PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.500 sec
Width 4500.5 Hz
976 repetitions

OBSERVE H1, 300.0687778

DATA PROCESSING
FT size 16384
Total time 40 minutes

STANDARD 1H
9
Solvent: DMSO
Ambient temperature
File: 1
GEMINI-300 "gemini300"